N° D'ORDRE :
39

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. LACAPE

INGÉNIEUR EN CHEF DES POUDRES
DOCTEUR EN DROIT

1re **THÈSE**. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITROCELLULOSES.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Janvier 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. DAURE, professeur.

Examinateurs... DUPONT, professeur.
TRUCHET, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1934

N° D'ORDRE :
39

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. LACAPE

INGÉNIEUR EN CHEF DES POUDRES
DOCTEUR EN DROIT

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITROCELLULOSES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Janvier 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. DAURE, professeur.

Examinateurs.. DUPONT, professeur.
TRUCHET, professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ
Y. CADORET. DELMAS. SUCCESSEUR
6, Place Saint-Christoly

1934

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen.....	**CHAINE**.....	Anatomie comparée et Embryogénie
Doyens honoraires...	**PADÉ**.....	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART.....	Astronomie.
	DUPONT.....	Prof^r à la Faculté des Sciences de Paris.
Professeurs honoraires...	**BÉNARD.**	
	VÈZES.	
	VIGOUROUX.	
	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	RICHARD.	
	DUPONT.	
Professeurs...	**PICART**.....	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
	CHAINE.....	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET..	Mécanique rationnelle.
	MERCIER....	Physique expérimentale.
	DAGUIN.....	Géologie et Minéralogie.
	DAURE.....	Physique.
	KIRRMANN..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD....	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD..	Botanique.
	GENEVOIS...	Physiologie végétale et chimie biologique.
	MILLOUX....	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
	TRUCHET....	Chimie organique.
	N.....	Chimie industrielle.
Maître de conf. honor^re.	**MANVILLE.**	
Maîtres de conférences..	**AVEL**.....	Zoologie.
	GARD.....	Botanique.
	BRUS.....	Chimie.
Maître de conf. adjoint	**ARRIVAUT.**	
Secrétaire ..	**ARTIGUELONG.**	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Cette thèse est dédiée
en témoignage d'égale reconnaissance.

A MON MEILLEUR COLLABORATEUR, MA FEMME

dont l'affection a rendu ma tâche si agréable.

A MES CHEFS D'HIER ET D'AUJOURD'HUI

qui m'ont appris mon métier et me l'ont fait aimer.

A MES CAMARADES LES POUDRIERS,
INGÉNIEURS, AGENTS ET SOUS-AGENTS,
EMPLOYÉS ET OUVRIERS

au milieu desquels j'ai vécu ce travail.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Nitrocelluloses

INTRODUCTION

Les différentes nitrocelluloses ont reçu, depuis soixante ans environ, un certain nombre d'applications, dont les plus importantes sont actuellement : la fabrication des poudres de guerre (avec ou sans nitroglycérine), du celluloïd, des vernis nitrocellulosiques, des films cinématographiques ; la soie artificielle n'est plus fabriquée à partir de cet ester.

L'industrie des poudres est en France de beaucoup la plus grosse consommatrice de nitrocellulose.

Tous les produits à base de nitrocellulose évoluent avec le temps ; leurs propriétés se modifient, et ces changements peuvent les rendre impropres à l'usage auquel ils sont destinés et même les rendre dangereux à conserver ou à employer.

Par exemple, alors qu'une poudre noire (soufre, salpêtre, charbon) et un explosif comme la tolite (trinitrotoluène) ou la mélinite (acide picrique) peuvent, s'ils sont logés dans des récipients étanches convenables, se conserver pour ainsi dire indéfiniment sous un climat tropical, il n'en est pas de même de la nitrocellulose ou de la poudre B, qui subissent une lente décomposition (baisse du taux d'azote), assignant à leur conservation une durée qui n'est pas indéfinie ; cette décomposition peut parfois s'accélérer et entraîner des incendies ou des explosions dont la presse nous a fait connaître de retentissants exemples.

Cette évolution des composés à base de nitrocellulose est impossible à éviter : on sait fabriquer des nitrocelluloses comme des poudres dont l'évolution est très lente au début de leur existence, on ne sait pas encore en fabriquer qui n'évoluent pas.

D'autre part, on ne connaît pas toutes les causes de cette évolution.

Enfin, on ne sait pas encore évaluer par des nombres certains les probabilités d'évolution et les possibilités de conservation d'une nitrocellulose ou d'un composé à base de nitrocellulose.

Ces questions :

la stabilisation des nitrocelluloses ou des produits dans lesquels elles entrent,

leur mode de décomposition,

les procédés de mesure de la stabilité,

ont fait l'objet de travaux nombreux, assez dispersés, souvent difficiles à interpréter, parce que tous les opérateurs ont utilisé (précisons : ont été obligés d'utiliser) non pas une nitrocellulose, mais un mélange de nitrocelluloses, et que trop souvent, à raison des difficultés de préparer une nitrocellulose exempte de toute impureté, ils ont travaillé sur des produits d'une pureté insuffisante.

Après avoir étudié dans des mémoires déjà anciens l'appareillage et les procédés de fabrication des nitrocelluloses (en collaboration avec M. Bony, 1919 et 1924) et des poudres (1927 et 1930), j'ai songé à réunir dans un nouveau travail un exposé des problèmes relatifs à l'instabilité des mêmes corps et divers essais que j'ai pu effectuer sur ces questions tant à la Poudrerie de Pont-de-Buis qu'à celle de Saint-Médard.

M. le Doyen Dupont a bien voulu m'autoriser à prendre ce travail comme thèse de doctorat et m'a, avec une patiente bienveillance, conseillé et guidé dans les recherches qui devaient y figurer : je lui en exprime ma respectueuse reconnaissance.

Pour ne pas donner un développement exagéré à la partie documentaire de cette étude, j'ai beaucoup abrégé les citations ou les exposés sommaires des résultats déjà obtenus (je n'ose pas dire acquis, car ici plus qu'en toute autre matière chimique le manque de précision dans la matière objet des essais rend les résultats contestables, et les contestations ne manquent pas) ; je me suis résigné à ces abréviations avec beaucoup de regret, car j'aurais voulu pouvoir dire plus longuement quelles utiles contributions mes chefs d'hier : MM. les inspecteurs généraux Vieille et Marqueyrol, et le chef actuel de notre Laboratoire central, M. l'inspecteur général Desmaroux, ont apportées par leurs patientes et fructueuses recherches à nos connaissances sur les propriétés des nitrocelluloses et des poudres.

J'ai dû aussi faire des coupures dans l'exposé d'essais pratiques se rattachant à mon sujet, mais qui sont difficiles à faire comprendre s'ils ne sont pas précédés d'une description du matériel ou des opérations industriels correspondants.

Enfin j'ai dû me souvenir que certains résultats obtenus dans nos laboratoires ont, au moins provisoirement, un caractère confidentiel. Mes chefs ont d'ailleurs désiré que je sois d'une extrême prudence dans l'exposé de mes recherches, d'une grande modération dans toute critique, d'une prudente discrétion dans mes suggestions.

En résumé, dans une première partie, mon mémoire exposera et discutera sommairement les questions se rattachant à l'évolution, c'est-à-dire aux difficultés de conservation des poudres à la nitrocellulose ; dans une seconde partie j'exposerai des essais que j'ai faits sur quelques points se rattachant aux questions précitées ; ces essais se rapportent :

— à l'oxydation par l'air de l'éther et de l'alcool ;
— au fractionnement des nitrocelluloses ;
— à la détermination du poids moléculaire des nitrocelluloses.

Je dois maintenant remercier mes collaborateurs directs, MM. les agents chimistes Liogier et Jourdin et M. Mothes, qui m'ont aidé avec beaucoup de dévouement pour les multiples mesures que je rapporte.

Je remercie aussi mes camarades Bechet, Jean et Carrière, dont l'intelligente et active collaboration dans le service de la Poudrerie m'a donné la possibilité de mener ce travail à bonne fin.

PREMIÈRE PARTIE

CONSERVATION DES POUDRES

I. — *Problème de la conservation.*

Les poudres de guerre à la nitrocellulose coûtent cher ; elles sont destinées à rester longtemps dans les magasins, car la consommation annuelle du temps de paix ne représente qu'une faible partie des stocks.

Pour limiter les dépenses des budgets militaires, il importe que ces poudres puissent se conserver longtemps, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à la première guerre ou jusqu'à ce qu'une modification d'armement (fusil, mitrailleuse, canon) nécessite l'emploi d'une nouvelle poudre.

Il faut donc qu'au cours de sa conservation la poudre n'offre qu'un minimum de dangers, et que ses propriétés balistiques varient suivant une loi connue, et si possible varient peu.

L'étude de la conservation de la poudre comprendra, comme première question, l'examen :

des causes qui font varier ses propriétés balistiques et ses propriétés chimiques ;
des effets plus ou moins nuisibles de ces causes ;
des moyens propres à écarter ou limiter ces effets nuisibles.

Ces moyens seront :

le changement de la nature de la poudre ;
l'amélioration de sa composition ;
le perfectionnement de sa fabrication ;
des modifications dans son logement (récipients et magasins) ;
des modifications dans son mode d'emploi.

D'autre part, des événements ayant montré que les meilleures poudres bien fabriquées et bien logées ne se conservent cependant pas parfaitement, il sera toujours nécessaire d'étudier des procédés montrant :

au fabricant : si la poudre fabriquée paraît assez bonne ;
aux commissions de réception : si elle est suffisante ;
au service chargé des magasins : si elle est encore satisfaisante, douteuse ou mauvaise.

Ces procédés constitueront les *épreuves de stabilité.*

Le bon sens indique qu'on obtiendra plus facilement une poudre stable avec une nitrocellulose stable qu'avec une nitrocellulose instable ; les épreuves de stabilité s'appliqueront donc pour la fabrication et la réception des nitrocelluloses, mais elles seront peu utiles pour la conservation de celles-ci, car on ne conserve que quelques mois tant les nitrocelluloses de guerre que les nitrocelluloses industrielles (1) ; les nitrocelluloses terminées sont en effet des produits humides ou imbibés d'alcool sans danger pratique ; une conservation un peu prolongée (plus d'un an par exemple) entraînerait le séchage de fractions plus ou moins importantes, et ces fractions deviendraient dangereuses à manipuler.

---

(1) Il y a une exception : les torpilles sous-marines étaient jadis chargées de coton-poudre humide ; certaines ont été conservées quarante-cinq ans (de 1885 à 1930) ; puis le coton-poudre a pu, après une petite stabilisation complémentaire, être utilisé pour la fabrication de la poudre E F.

***

Rappelons ici sommairement le *principe de la fabrication industrielle des nitrocelluloses, puis des poudres.*

Nitrocelluloses (1).

La cellulose (de coton ou de bois) à peu près sèche est immergée dans un mélange convenable d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau ; après un temps de séjour suffisant, on évacue le mélange acide, puis on essore à grande vitesse la nitrocellulose ; l'ester essoré est plongé dans une grande quantité d'eau froide, puis lavé à l'ébullition pendant deux ou plusieurs jours : on obtient ainsi la nitrocellulose « en floches » ; celle-ci est déchiquetée sous l'eau dans un appareil à lames coupantes dénommé pile ; le produit pilé est éventuellement lavé dans l'eau bouillante (cuisson), avec addition de carbonate de chaux, puis il est lavé à l'eau froide, épuré par des moyens physiques, mélangé et enfin essoré pour le débarrasser d'une partie de son eau.

On obtient ainsi une nitrocellulose imprégnée d'environ la moitié de son poids d'eau, pratiquement sans danger pour la manipulation et le transport.

La proportion $\frac{\text{cellulose}}{\text{bain nitrant}}$, étant à peu près fixe et la réaction de nitration étant toujours assez prolongée pour se rapprocher de l'équilibre, on obtient industriellement les diverses nitrocelluloses en faisant varier la composition du bain et sa température.

Certaines nitrocelluloses destinées à l'industrie ne sont pas pilées ; d'autres sont blanchies.

---

(1) Le terme *nitrocellulose* étant entré dans l'usage, nous l'emploierons couramment à la place du terme exact *nitrate de cellulose ;* nous emploierons aussi le terme coton-poudre pour désigner les nitrocelluloses qui entrent dans a composition des diverses poudres de guerre.

Le tableau ci-après donne quelques indications sur les nitrocelluloses fabriquées par le monopole français.

Poudres.

Les deux nitrocelluloses CP_1 et CP_2 sont émiettées, puis mélangées ; on déplace l'eau de ces esters par l'alcool à 95° (déshydratation) ; le mélange est ensuite mis dans un malaxeur avec de l'alcool, de l'éther et un stabilisant ; la pâte plastique formée par le malaxage est étirée dans une presse hydraulique en longues bandes ; après cet étirage, on débarrasse la poudre du dissolvant qu'elle contient. Pour cela, on met les bandes dans un récipient en tôle (bac ou galerie de récupération), dans lequel un courant d'air chaud circulant en circuit fermé vient faire évaporer l'alcool et l'éther ; l'air chargé de vapeur de dissolvant passe dans un frigorifère, où il se refroidit sur des tubes dans lesquels on fait vaporiser de l'acide carbonique liquide ; le refroidissement de l'air entraîne la condensation d'une partie du dissolvant qu'il véhicule ; l'air ainsi appauvri en dissolvant est réchauffé par passage dans des tubes plongés dans l'eau chaude, et revient dans le récipient où est placée la poudre.

La récupération peut aussi se faire en circuit ouvert en faisant absorber la totalité du dissolvant de l'air par le crésol ou le charbon actif.

Après récupération, la poudre contient encore environ 20 % de son poids de dissolvant ; on la découpe alors en brins ou en grains de dimensions convenables, puis on trempe pendant un certain nombre d'heures les brins ou grains dans de l'eau chaude ; les brins trempés sont égouttés, puis envoyés dans un séchoir.

Le trempage dans l'eau a pour objet de faciliter le travail d'élimination du dissolvant : l'alcool et l'éther de la poudre diffusent dans l'eau, et l'eau diffuse dans la poudre ; les échage qui suit le trempage paraît éliminer surtout de l'eau et,

POUDRERIE NATIONALE DE SAINT-MÉDARD

Renseignements sur les nitrocelluloses des poudreries françaises.

(Les nombres soulignés indiquent les conditions de réceptions.)

		ÉPREUVES DE STABILITÉ				TAUX DE SOLUBLE						
		A 110°	Taliani à 135°	Abel Epreuve de chaleur	N %	Ether à 56	Alcool à 95	Finesse	Viscosité (SEVRAN)	cendres	Alcalinité	Etat
1	CP_1 (4), poudres de guerre	moyenne > 7 h. minimum > 6 h.	(1)	> 19 m.	13,0—13,35	< 0,15	1,5	< 90 cc.		0,5	< 0,05 / > 0,01	pilé : humide
2	CP_2 (4), poudres de guerre	minimum > 6 h.	(1)	> 19 m.	11,8—12,2	> 0,94	< 0,09		80—200[5]	0,5	»	»
3	CP_1 BFP, poudres de guerre à fusil	ne diffère pratiquement du CP^1 que par le taux de N qui est supérieur à 13,35 % et par le pilage qui est plus prolongé								0,06	»	»
4	CP_2 BFP, poudres de guerre à fusil	ne diffère pratiquement du CP^2 que par le taux de N qui est supérieur à 12,2 %								0,6	»	»
5	CP_2 Bal. (2 qualités) balistite		(1)	> 19 m. ou	$\frac{12,5 \pm 0,07}{12,35 \pm 0,07}$	> 0,94	< 0,09		25—35[5]			
6	CP_2 SD, CPM^5 SD	poudres à la nitroglycérine sans dissolvant			suivant demande	1						»
7	CA_2 (3), dynamite gomme	> 7 h.		> 19 m.	11,7—12,2	> 0,94	< 0,09	100	très visqueux (3).			
8	CA_4 en quatre qualités différant tant par le taux d'azote que par la viscosité.	Vernis pour pistolet : CA_4FV.	> 6 h.	> 25 m.	12,5	1	< 0,05		très fluides (3).	8	non blanchi, non pilé.
9		Vernis relativement visqueux : cuirs artificiels	> 7 h.	»	12	1	< 0,06		très variables.	9-10-11	non pilés. parfois blanchis : livrés humides ou imprégnés d'alcool éthylique ou butylique.
10		Film grandes viscosités	> 7 h.	»	11,7	1	0,02		suivant demande.		
11		CA_4 celluloïd	> 7 h.	»	11.	1	0,7 à 1				
12	CP^1 pour la marine	torpilles	n'est plus fabriqué : c'était un CP_1 chargé de 2 à 4 % de CO_3Ca.									Gâteaux humides comprimés et tournés au tour.
		cylindres d'amorces										Comprimés et séchés.
13	Coton nitré pour dispositifs de sécurité des poudreries				201							En pelotes.

(1) > 242 — 12 T, T étant le taux d'azote %.
(2) Le CA^1 et le CA^3 ne sont plus fabriqués.
(3) Les viscosités des CA^2 FV traités à l'autoclave à 130° ou 135° et des CA^2 ne s'évaluent pas avec le viscosimètre de Sevran.
(4) Les CP^1 et CP^2 sont dénommés PBN^1, PBN^2, lorsqu'ils sont fabriqués en partant de cellulose de bois (pâte de bois).
(5) Le taux d'azote des CP a été jusqu'à 1932 évalué en France en centimètres cubes de bioxyde d'azote par gramme.

accessoirement, un peu de dissolvant. Ce trempage dans l'eau agit donc comme un premier séchage.

Finalement, il reste dans la poudre de l'eau, 1 % environ, et du dissolvant, en quantité variable avec l'épaisseur de la poudre, et de l'ordre de 1,5 % pour les poudres d'environ 1 mm. 5 d'épaisseur.

Au cours ou à la fin de la fabrication, des triages convenables (mécaniques pour les poudres en grains, à la main pour les poudres en lamelles) servent à donner à la poudre une certaine homogénéité d'aspect.

L'emploi du dissolvant pour former la pâte de poudre B a pour seul but de donner à l'explosif nitrocellulose, à combustion très rapide, inemployable dans une arme à cause de la pression trop élevée qu'il donne, et qui nécessiterait des épaisseurs de métal pratiquement irréalisables, une forme nouvelle qui en fait une poudre à combustion ralentie, dont l'effet sur le projectile croîtra pendant une grande partie du trajet de celui-ci. Une fois que la nitrocellulose a pris la forme de poudre B, le dissolvant est sans utilité, et on s'efforce de l'éliminer, sans trop chauffer la poudre pour ne pas compromettre sa stabilité.

Nous verrons tout à l'heure pourquoi on laisse 1 % d'humidité dans la poudre.

Les poudres à la nitroglycérine actuelles comprennent de la nitrocellulose (une ou deux sortes), de la nitroglycérine, un stabilisant et, si elles doivent être étirées, un plastifiant. Elles ne comprennent pas de dissolvant.

Leur fabrication ne comporte pas de déshydratation par l'alcool : les matières sont malaxées puis laminées à chaud (ce qui constitue à la fois un malaxage supplémentaire et un séchage), elles sont ensuite :

soit découpées au massicot en grains plats et carrés (balistites) ;

soit étirées à la presse hydraulique en tubes qui sont coupés en longueurs convenables (poudres progressives dites S D).

Les grains ou les tubes sont enfin séchés.

Bien que le présent travail ne vise que les poudres sans nitroglycérine, signalons que l'étude de la décomposition des poudres à la nitroglycérine est bien voisine de celle des poudres B, car toutes les poudres balistiques actuelles contiennent de la nitrocellulose, et c'est pratiquement toujours la décomposition de la nitrocellulose qui entraîne celle de la poudre.

II. — *Variation des propriétés balistiques.*

Les propriétés balistiques sont définies ainsi : dans une arme donnée, une charge de poudre adaptée à l'arme doit imprimer au projectile une vitesse suffisante pour l'effet désiré avec une pression non dangereuse pour la solidité de l'arme : pour des conditions de chargement déterminées la vitesse doit être peu variable d'un coup à l'autre.

En pratique, trois causes font varier les propriétés balistiques :

1° la variation du taux d'humidité ;
2° la disparition du dissolvant résiduel ;
3° la décomposition chimique de la poudre.

Théoriquement, il pourrait y en avoir d'autres, par exemple :

4° une fragmentation assez poussée de la poudre, mais cette cause ne se rencontre pas dans la pratique ;
5° la destruction de la structure cornée de la poudre (on dit peut-être à tort : du colloïde), qui est l'exagération du 2° ;
6° l'augmentation de porosité de la poudre (poudres fabriquées avec un sel soluble mal éliminé en fin de fabrication) ;
7° la température de la poudre.

Mais ces causes et les autres possibles n'ont pas d'intérêt pratique : l'une d'elles (5°) fait sentir ses effets dans la

poudre E F, qui, systématiquement, est très imparfaitement gélatinisée et donne des effets très variables, ce qui n'a pas d'importance, cette poudre destinée au tir à blanc ayant comme principal devoir de faire du bruit sans abîmer l'arme et non pas d'imprimer à un projectile une vitesse convenable.

Les variations du taux d'humidité de la poudre sont provoquées par le fait que celui-ci est fonction de l'état hygrométrique de l'atmosphère dans laquelle est placée la poudre : pour réduire ces variations, on conservera la poudre en récipients aussi étanches que possible, dans des magasins protégés contre les grosses variations de température, et on lui laissera à la fin de sa fabrication un taux d'humidité compris dans les limites correspondant aux états hygrométriques moyens du climat dans lequel la poudre doit être manipulée.

Nous avons précisé dans un autre travail (1) l'importance de l'influence des causes que nous avons énumérées.

III. — *Variations des propriétés chimiques.*

A. — Décomposition de la poudre.

Il faut s'entendre ; toute décomposition de la poudre modifie ses propriétés balistiques, seules les décompositions susceptibles de s'accélérer sont inquiétantes pour la sécurité.

Mais comme pratiquement on ne sait pas, *a priori*, quelles réactions de décomposition pourront s'accélérer, il faut étudier toutes les décompositions de la poudre.

La question est complexe, et de récentes controverses (2) montrent que les chimistes spécialistes sont loin d'être d'accord.

Essayons de voir les divers aspects du problème.

---

(1) Fabrication des poudres B, 1930, p. 814.
(2) *De Bruin contre Muraour (Bull. Soc. chim.*, 1931, t. XLIX, p. 276).

Une poudre actuelle mince comprend, par exemple :

96 % d'esters nitriques de la cellulose ;
1,5 % de diphénylamine (stabilisant) ;
2,5 % d'éther, d'alcool et d'eau.

La décomposition de la poudre pourra provenir :

a) de la décomposition d'un de ses éléments ;
b) de la décomposition d'une impureté d'un des éléments ;
c) de l'action d'un élément sur un autre ;
d) de la réaction sur un des éléments de la poudre d'un produit de décomposition *a*) ou *b*) ou de l'action *c*).

Dans *a*) nous n'avons à considérer que la décomposition de la nitrocellulose, les autres éléments étant pratiquement stables.

Dans *b*), nous n'avons à étudier que la décomposition des impuretés de la nitrocellulose, les autres éléments étant pratiquement purs.

Les impuretés de la nitrocellulose industrielle pour poudres de guerre sont normalement très faibles, aussi la cause *b*) n'influe pas sur la stabilité pratique des poudres.

Il n'en serait pas, *a priori*, de même pour le celluloïd, qui, lorsqu'il est fabriqué avec de la nitrocellulose produite dans l'usine même de l'industriel, utilise de la nitrocellulose franchement instable, cet emploi d'un produit instable étant justifié d'une part par le rôle stabilisant du camphre dans le celluloïd, d'autre part par le fait que les objets en celluloïd (la principale application du celluloïd est la fabrication des poupées et des jouets) sont destinés à ne vivre que peu d'années.

B. — **Facteurs de décomposition.**

Il y a d'abord les facteurs pratiques à l'action desquels la poudre pourra être soumise au cours de sa conservation :

la chaleur
l'humidité } seuls ou réunis ;
l'air

les impuretés de fabrication ou de manipulation, les moisissures.

On peut aussi envisager l'action :

des ondes hertziennes ;
de l'électricité statique,

et, à titre un peu théorique, car la poudre est rarement exposée à la lumière :

de la lumière (rayons solaires ou lumière ultra-violette).

C. — **Procédé d'étude de la décomposition.**

L'étude de la décomposition de la poudre devrait se faire en recherchant quels sont les produits de la décomposition et en les dosant et aussi en analysant la poudre avant comme après l'action des facteurs étudiés.

Cette étude directe sera difficile lorsque la décomposition est faible ; on cherchera dans ce cas à établir par voie indirecte la décomposition subie par la poudre en comparant la qualité (chimique) de la poudre avant et après l'action étudiée.

Il faudra alors, pour que l'étude soit concluante, que le procédé de mesure de la qualité de la poudre ne soit pas basé sur une hypothèse.

Lorsque nous aurons parlé (§ E) des épreuves de stabilité, nous verrons combien ce mode indirect est délicat et à quelles indécisions et erreurs il peut conduire pratiquement.

D. — **Études sur la décomposition des nitrocelluloses.**

a) Action de la chaleur sèche.

Will (1) a étudié la décomposition la plus simple : celle que produit l'action de la chaleur sur la nitrocellulose placée dans

(1) *Recherches sur la stabilité de la nitrocellulose*, 1901.

un courant de gaz carbonique ; il a établi comment varie la perte d'azote en fonction de la teneur initiale en azote de l'explosif, de la température de chauffage et du temps de chauffage.

Cette perte d'azote est représentée par la formule :

$$x = a\,(1 - e^{-\lambda t})$$

identique à celle de la transformation d'un corps radioactif

Mittasch, puis Sapojnikoff (1906), ont étudié la même décomposition dans une atmosphère dont on n'élimine pas les produits de décomposition.

Vieille (1908) a étudié la décomposition sous l'action de la chaleur sèche à 110°.

Koehler et Marqueyrol (1) ont étudié la décomposition dans le vide.

Goujon (2), reprenant à 135° les essais de Will, a établi que, contrairement à ce qu'avaient affirmé Koehler et Marqueyrol, la décomposition du coton-poudre donne une forte proportion de peroxyde d'azote et que celui-ci n'est pas, comme le croyaient ces savants, le produit d'une réaction extérieure à la poudre.

Cette présence du peroxyde d'azote dans les produits de la décomposition de la nitrocellulose, en l'absence d'oxygène pouvant oxyder le bioxyde d'azote provenant de la poudre, avait déjà été démontrée par Robertson et Napper (3), qui, d'une part, en répétant les essais de chauffage de Will en atmosphère de CO^2, d'autre part en étudiant la décomposition dans le vide, ont dosé le peroxyde d'azote par une méthode basée sur la recherche des lignes fixes du spectre d'absorption de ce gaz, méthode qui leur a permis de caractériser le NO^2 dans des mélanges gazeux qui n'en contenaient que 0,05 %.

Ces auteurs ont trouvé que le peroxyde d'azote était toujours en forte proportion dans les gaz de la décomposition,

---

(1) Travaux de 1913 et 1914 publiés au *Mémorial des poudres*, 1921, p. 101.
(2) *Mémorial des poudres*, 1930, p. 73.
(3) *J. of the Chem. Soc.*, vol. 91, p. 76.

cette proportion décroissant au fur et à mesure que la décomposition se poursuit.

b) Action des autres facteurs de décomposition.

On peut dire qu'il n'existe que des observations, à l'exclusion de toute étude complète, concernant l'action sur les nitrocelluloses des facteurs de décomposition autres que la chaleur sèche.

Or il existe des études plus nombreuses sur l'action des mêmes facteurs (1) sur les poudres ; cette défaveur à l'égard de la matière première est quelque peu illogique, car il paraît indiqué d'étudier le problème de la décomposition de la matière première avant celui, complexe, de la décomposition du produit fabriqué (la poudre).

Mais elle se justifie par les raisons suivantes :

1° La décomposition du coton-poudre est en quelque sorte atténuée dans la poudre par la présence du stabilisant ; la stabilité de la poudre est donc quelque chose de très différent de la stabilité de la matière première ;

2° La décomposition de la poudre, corps compact, est, même lorsqu'il n'y a pas de stabilisant, différente de celle de la nitrocellulose, corps pulvérulent ;

3° La nitrocellulose est presque toujours stockée moins de deux ans : le problème de sa conservation ne s'est donc pas imposé de manière immédiate et pressante aux laboratoires militaires, qui ont — à la presque exclusion des laboratoires scientifiques civils — étudié le problème de la conservation des approvisionnements de poudres.

On peut d'ailleurs ajouter ce motif un peu étrange :

4° La décomposition des nitrocelluloses est peu visible ; celle des poudres (avarie) l'est souvent très nettement.

---

(1) Cependant, l'influence des moisissures (micro-organismes) paraît avoir été étudiée seulement sur les nitrocelluloses (Jacqué, 1910) et non sur les poudres.

c) Remarque.

Il convient ici de s'attarder sur cette interrogation : qu'est-ce qu'une nitrocellulose industrielle ?

A l'exception d'un auteur moderne (1), les savants admettent que les nitrocelluloses industrielles et aussi celles préparées au laboratoire ne sont pas des nitrates simples, mais des mélanges de nitrates ; on ne sait pas combien de nitrates distincts peuvent exister, on n'est pas encore fixé sur la valeur du nombre x dans la formule de la cellulose $(C^6H^{10}O^5)x$.

Nous étudierons dans la seconde partie de ce travail cette hétérogénéité des nitrocelluloses et la possibilité de séparer les éléments du mélange ; nous rechercherons aussi si ces éléments ont la même stabilité.

d) Impuretés des nitrocelluloses.

Nous avons dit (D-*b*) que l'étude de l'influence des facteurs de décomposition des nitrocelluloses autres que la chaleur sèche avait été peu poussée, et nous avons expliqué pourquoi.

Nous mentionnerons cependant :

1° Les mesures de Koelher et Marqueyrol (1913) sur les taux de *nitrites* (2) (nitrite de chaux) des nitrocelluloses.

2° Les études de Nicolardot (1910), Carron (3) et Blechta (4) sur les *esters nitreux* de la cellulose.

Il semble que Blechta a définitivement établi que ces esters nitreux, dont l'existence ne paraît pas niable, n'ont aucune influence pratique sur la stabilité des nitrocelluloses,

---

(1) Herzog (1927), qui a cru pouvoir déduire d'essais spectroscopiques que les nitrocelluloses industrielles sont des mélanges de cellulose non nitrée et de trinitrocelluloses industrielles (cellulose supposée en C^6). Brunswig (1928) a facilement démontré que cette conclusion était en contradiction avec diverses propriétés simples des nitrocelluloses.

(2) Marqueyrol (1910) a aussi fait diverses observations sur les nitrites alcooliques des poudres B à l'alcool amylique.

(3) *Z. für d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1912, p. 42.

(4) *Ibid.*, 1926, p. 36.

parce que les traitements des nitrocelluloses industrielles les détruisent facilement.

3° Les études sur les *esters sulfuriques* de la cellulose, en particulier (Hervé, *Moniteur scient.*, 1918).

4° L'influence de *traces d'acidité* a fait l'objet d'observations de Muraour (1930).

4° *(bis)* L'influence de grandes quantités d'acides n'est plus une question de conservation, mais une question de fabrication : c'est celle de l'équilibre entre le bain de nitration et la nitrocellulose ; elle a été étudiée par Berl et Klaye (1907), et par Demougin et Bonnet (1931), et nous aurons l'occasion d'en parler plus loin.

E. — **Études sur la décomposition de la poudre.**

Sous l'action de la chaleur ou d'une légère acidité, une poudre B sans stabilisant (1) a une marche de décomposition analogue (2) à celle du coton-poudre qui en forme (poudres minces) les 97 à 98/100.

Il n'en est plus de même lorsque la poudre contient un *stabilisant*, c'est-à-dire un corps capable de neutraliser les vapeurs nitreuses ou les acides que dégage la poudre en décomposition.

Ce stabilisant peut être l'alcool éthylique (premières poudres B), l'alcool amylique (de 1898 à 1910), la diphénylamine, la centralite (en France diéthyldiphénylurée symétrique ; en Allemagne, diméthyldiphénylurée symétrique), la vaseline...

Il ne faut pas s'étonner de cette différence entre les stabilités du coton-poudre et de la poudre, puisque celle-ci est un composé plus complexe que la nitrocellulose.

---

(1) La nitrocellulose française contient toujours une proportion notable de carbonate de chaux introduit par l'eau de lavage calcaire ou ajouté à une eau de lavage non calcaire.

(2) Mais non une vitesse égale ; il semble résulter des essais de Vieille (1908) que la décomposition du coton-poudre s'éloigne d'autant plus de celle de la poudre que celui-ci est sous une forme moins compacte.

Dans la décomposition de la poudre, on peut étudier :

a) l'action des impuretés de fabrication, de manipulation ou de conservation ;
b) l'action des agents extérieurs ;
c) l'action de la nitrocellulose sur le stabilisant.

Ces actions ne se produisent pratiquement pas isolément, et il est difficile de les séparer dans des essais.

Je me bornerai à rappeler les principales études.

a) Action des impuretés de fabrication, manipulation ou conservation.

L'acidité est un ennemi terrible des poudres ; si dans un flacon bouché à l'émeri on place de la nitrocellulose ou de la poudre sur laquelle on a mis une goutte d'acide acétique, sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, à 1 %, et qu'on conserve le flacon à la température ordinaire, il se produit au bout d'un nombre de mois assez grand une décomposition de l'explosif ou de la poudre qui se traduit par des vapeurs nitreuses très visibles — alors qu'un flacon témoin contenant de la nitrocellulose ou de la poudre non acidifiée ne présente pas ces vapeurs après plusieurs années.

Si la poudre est stabilisée à la diphénylamine, l'apparition des vapeurs nitreuses est précédée de loin par l'apparition de taches colorées bleues ou vertes, dues à l'oxydation du stabilisant.

L'acidité n'est pas une impureté de la fabrication du coton-poudre : les précautions prises dans les poudreries importantes rendent à peu près certaine son absence dans la nitrocellulose qui quitte les ateliers de fabrication ; nous verrons dans la troisième partie de ce travail que, dans des conditions exceptionnelles, il peut s'en produire dans la fabrication de la poudre : un peu de précaution dans les confections de munitions permet de l'éviter dans les gargousseries : il est possible aussi de l'éviter dans la conservation (caisses soudées

à la résine et non à l'acide, peinture intérieure des caisses non acide) (1).

Muraour (1913) a démontré l'effet nuisible que peuvent avoir sur la conservation des poudres des traces de cuivre provenant des appareils de fabrication.

Les impuretés apportées par *l'alcool* sont négligeables, celles apportées par la diphénylamine cristallisée sont extrêmement faibles, et par suite négligeables, étant donné les conditions de recette imposées.

Celles apportées par *l'éther* paraissent plus inquiétantes : l'éther neuf fabriqué dans nos fabriques à partir d'alcool neuf est pratiquement pur, tout au moins il est très voisin de l'éther anesthésique commercial, à cette différence près qu'il contient un peu d'alcool qui n'est pas une impureté pour le fabricant de poudre.

Mais, s'il est fabriqué depuis longtemps ou s'il provient de la récupération des dissolvants de la poudre B, ou encore s'il est fabriqué avec de l'alcool résiduaire de la déshydratation, l'éther peut renfermer des impuretés (eau oxygénée, ozone, aldéhydes, peroxydes d'éthyle) dont l'influence néfaste sur la stabilité de la poudre a été prouvée par Marqueyrol et Loriette (1921).

b) Action des agents extérieurs.

1° *Chaleur sèche.* — Comme pour la nitrocellulose, c'est l'action de la chaleur qui a été la plus étudiée : c'est le facteur dont on peut le plus facilement exagérer l'action : c'est aussi celui contre lequel on a longtemps cru qu'on devait le plus se défendre.

(1) Un stock important de caisses neuves, peintes à l'intérieur, avait été acheté en 1923, on s'est aperçu que la peinture avait une légère réaction acide ; on a passé sur la peinture une couche de vernis neutre ; cependant l'acidité a réapparu sur la couche de vernis : il a fallu lessiver le stock et revernir les caisses.

Lheure (1) semble avoir été le premier à présenter une étude sur les résultats du chauffage des poudres ; il opérait en vase clos et a cru pouvoir conclure qu'il y avait avantage à conserver les poudres en caisses parfaitement étanches.

Patart (2) a contesté les résultats de Lheure et a cru pouvoir déduire de ses propres essais que la poudre — au moins à haute température — se conserverait mieux dans des récipients ouverts que dans des récipients d'une étanchéité imparfaite.

Vieille (3) a étudié la dénitration des poudres B — et aussi des nitrocelluloses — sous l'action de la chaleur sèche à 110, 75 et 40°.

Dans cette étude, Vieille établit que, pour les poudres avec ou sans alcool amylique qu'il étudiait, la dénitration (perte d'azote) par chauffage paraissait environ 700 fois plus faible à 40° qu'à 110° et 100 fois plus faible à 40° qu'à 75° ; il fait observer que, devant l'impossibilité pratique de faire des mesures de décomposition à une température de l'ordre de 20°, il est raisonnable d'admettre que la nitrocellulose se décompose aussi aux températures ordinaires, mais avec une vitesse que, grossièrement, l'on peut évaluer comme 10 à 12 fois plus faible que la vitesse à 40° : ce qui conduirait à admettre, pour la poudre conservée à 20°, une diminution de taux d'azote de l'ordre de 0 cm³ 1 ou $\frac{1}{2.000}$ de sa valeur par an.

Le ministre de la Marine a fait exécuter en 1910, à Gavres, des essais de chauffage à 75° (4) de poudres contenues en caisses soudées, ces essais ayant pour but de comparer les poudres stabilisées à l'alcool amylique et celles stabilisées à la diphénylamine.

Les caisses n'ayant pas gardé leur étanchéité initiale, les résultats de ces longs essais n'ont pas correspondu aux espoirs conçus.

(1) *Mémorial des poudres*, 1909, p. 1.
(2) *Ibid.*, p. 39.
(3) *Ibid.*, 1910, p. 71.
(4) *Mémorial des poudres*, t. XXIII, p. 80.

Marqueyrol (1909) a fait une étude très complète de la dénitration de la poudre soumise à des chauffages secs à 110°, 75°, 60°, 40°, les échantillons essayés étant stabilisés soit à l'alcool amylique, soit à la diphénylamine, soit à la nitrosodiphénylamine.

Des expériences de conservation de poudres sous les climats chauds ont été faites de 1903 à 1913 ; elles n'ont montré aucune baisse de qualité des poudres ; ces essais ont malheureusement été interrompus par l'épuisement des échantillons.

Enfin, je citerai d'importants essais de De Bruin (1), qui ont établi très nettement que si on élimine, par exemple en les absorbant avec du charbon, les produits de la décomposition, on ralentit cette décomposition, qui paraît ne plus pouvoir prendre une allure accélérée et par conséquent dangereuse.

2° L'action isolée de l'air et de la lumière solaire est assez faible, au moins à la température ordinaire, pour que leur étude ait été négligée.

L'étude de l'action des moisissures, envisagée en France en 1912, n'a pas été entamée.

Briotet (2) a étudié l'influence sur la stabilité de la poudre des radiations ultra-violettes, des ondes hertziennes et du champ électrostatique.

3° *Chaleur humide.* — Le Laboratoire central des Poudres a appliqué (1910) l'étuvage à 75° en atmosphère saturée d'eau à l'étude de la décomposition des poudres.

De Bruin et de Pauw (3) ont souligné l'influence néfaste qu'exerce sur la décomposition l'humidité, tant celle de l'atmosphère que celle produite par un commencement de décomposition de la poudre.

4° *Oxydation de la diphénylamine.* — Je mentionne ici les phénomènes d'oxydation de la diphénylamine que l'on rencontre de façon accidentelle dans la fabrication de la

(1) Communiqués 1 et 2 des Fabriques néerlandaises d'explosifs, 1924.
(2) *Mémorial des poudres*, 1921, p. 185.
(3) Communiqués 3 et 4 des Fabriques néerlandaises d'explosifs, 1929.

poudre où ils se traduisent par une coloration générale ou partielle (taches) en vert, vert foncé ou noir.

Cette oxydation systématique, qui est utilisée pour la vérification qualitative de la présence de la diphénylamine dans les pâtes de poudres B, a fait l'objet d'études successives de Wieland (1), Kehrmann (2), Marqueyrol et Muraour (3) et ont été complétées par une importante étude de Desmaroux (4)

Ces colorations provoquées par la facilité d'oxydation de la diphénylamine ne sont d'ailleurs pas obligatoirement l'indice d'un commencement de décomposition.

5° *Action des vapeurs nitreuses sur la poudre.* — Vieille a publié (5) une remarquable étude — dont nous ne partageons pas toutes les conclusions — sur l'action des vapeurs nitreuses sur les poudres B : il a établi le premier que la poudre B comme le coton-poudre sont capables d'absorber, sans aucune altération de leur stabilité, une certaine quantité de vapeurs nitreuses.

Il est à remarquer que ses conclusions sont en partie en contradiction avec celles de Patart (6). Vieille croit, en effet, que le renouvellement peu fréquent de l'atmosphère d'une caisse à poudre est sans influence sur la stabilité de la poudre ; d'où cette conclusion que l'étanchéité parfaite des emballages des poudres ne serait nullement nécessaire.

Nous avons parlé plus haut des essais de De Bruin montrant qu'il y a intérêt à éviter l'action sur la poudre des vapeurs nitreuses résultant de sa décomposition.

6° *Mécanisme de la décomposition des nitrocelluloses et des poudres.* — Supposons une poudre fabriquée avec des dissolvants et un stabilisant pur, avec des nitrocelluloses pratiquement sans impuretés.

Comme les autres explosifs, la nitrocellulose se décompose

---

(1) *Berichte*, 1900, p. 1499, et 1907, p. 4262, textes non consultés.
(2) *Ibid.*, 1912, p. 2641, et 1922, p. 156.
(3) Travaux publiés au *Mémorial des poudres*, 1924, pp. 260 et 272.
(4) *Ibid.*, 1924, p. 238.
(5) *Ibid.*, 1910, p. 89.
(6) *Loc. cit.*

sous l'action de la chaleur ; cette décomposition caractérisée par la perte d'azote croît rapidement avec la température.

La décomposition de la nitrocellulose est toutefois bien plus rapide que celle du trinitrotoluène ou de l'acide picrique, elle est d'autant plus rapide que le taux d'azote est plus élevé, elle reste toujours plus lente que celle de la nitroglycérine.

Mais la nitrocellulose comme la nitroglycérine peuvent présenter un autre mode de décomposition : l'hydrolyse, provoquée par une trace d'acide.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur la manière dont commence la décomposition. Desmaroux, dans son cours de 1927 à l'École d'application des Poudres, opinait pour une oxydation du résidu cellulosique par le radical nitrique fixé sur lui (c'est la décomposition thermique) ; Berger (1912) et Muraour (1928) estiment, au contraire, qu'il y a d'abord formation de NO^3H par saponification par l'eau ou hydrolyse sous l'action de traces d'acidité, puis cet acide nitrique est réduit par le squelette cellulosique ; Muraour croit que les traces d'acide proviennent non pas de la fabrication du coton-poudre, mais des traitements de fabrication que subit la poudre ; quant à l'eau, il y en a toujours dans la poudre « sèche ».

Dans deux récentes communications (1), Desmaroux incline à concilier sa première théorie avec celle des partisans de l'hydrolyse : il rappelle que, dans des expériences de décomposition des nitrocelluloses par la chaleur, la vitesse des dégagements gazeux passe par un maximum (la courbe des pertes de poids en fonction du temps à un point d'inflexion) et admet que, dans la période de la décomposition qui précède ce point d'inflexion, la décomposition par la chaleur consiste en une destruction par combustion partielle (par l'oxygène des radicaux nitrés) d'un des anneaux de glucose dont la chaîne forme la molécule de l'éther nitrique. La décomposition

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 9 mai 1932 et 8 mai 1933.

ne changerait pas de forme si les produits de la décomposition étaient éliminés, mais

« ... Si ces oxydes d'azote ne sont pas chassés soigneusement, il se forme entre l'eau, le peroxyde et le bioxyde dégagés une solution aqueuse d'acide nitrique et d'acide nitreux. Il en résulte que la nitrocellulose baignant dans l'acide nitrique dilué, où, par suite de la réduction de l'acide par la nitrocellulose, il se forme un équilibre analogue, est le système simplifié qui se rapproche le plus de celui où se produisent ces réactions secondaires.

« Ces réactions peuvent se classer en :

» *a*) combustion primaire d'un anneau de glucose ;
» *b*) saponification des groupes nitratés ;
» *c*) coupure des liaisons entre anneaux. »

Desmaroux a d'ailleurs établi l'existence de la réaction *c* par des dosages du glucose formé dans le chauffage (le nitrate de glucose instable se décompose vite en eau et glucose).

Nous croyons que, si le mode de décomposition admis par Desmaroux est réalisable et réalisé dans les chauffages, il doit souvent y avoir des décompositions qui ne procèdent que de la réaction *b* : saponification par des traces d'acidité provenant de traitements trop énergiques de fabrication.

On peut considérer comme appuyant notre opinion le fait que la tache d'avarie (tache jaune huileuse, en général acide) est contagieuse et se transmet souvent à un brin en contact avec des brins malades.

F. — **Stabilisation de la nitrocellulose et de la poudre.**

1° Stabilisation de la nitrocellulose.

Pour *retarder* la décomposition de la nitrocellulose, il faut :

a) surtout la débarrasser des acides de nitration et des impuretés de fabrication ;

b) accessoirement lui ajouter un corps susceptible d'absorber les produits acides de décomposition sans provoquer la saponification de la poudre ;

c) et aussi la conserver dans des conditions convenables qui se résument en ceci : éviter la chaleur humide.

Le résultat *a*) s'obtient pratiquement par des lavages d'abord rapides et à froid pour enlever l'acidité adhérente, puis à chaud pour enlever l'acidité incluse dans les fibres, décomposer les esters sulfonitriques, décomposer aussi les nitrates instables, puis pour enlever les acides provenant de ces décompositions ; ces lavages se font d'abord sur la fibre telle qu'elle a été nitrée, puis sur la fibre hachée (pilée) ; des rinçages à froid complètent ces lavages.

Il n'y a pas *une* manière de laver la nitrocellulose, mais une infinité de manières qui aboutissent au but cherché, qui est :

en théorie, obtenir une nitrocellulose pouvant se conserver très longtemps ;

en pratique, obtenir une nitrocellulose satisfaisant à certaines des épreuves de stabilité dont nous parlerons plus loin.

Le résultat *b*), dont l'intérêt est contesté par plusieurs, s'obtient en ajoutant du carbonate de chaux (France), du carbonate de soude (États-Unis).

On trouvera dans la thèse de Breguet (Lyon, 1924) diverses références relatives à des travaux sur la stabilisation de la nitrocellulose.

2° Stabilisation de la poudre.

La décomposition de la poudre passe d'abord inaperçue, car la poudre absorbe en les décolorant les vapeurs nitreuses qu'elle dégage comme elle absorberait celles de l'atmosphère dans laquelle on la place, mais cette absorption est limitée,

et à partir d'un certain moment les vapeurs nitreuses ne sont plus réduites, l'avarie commence, l'acide nitrique et l'acide nitreux qu'elles donnent en présence de l'humidité s'accumulent dans la poudre ; l'oxydation qu'elles produisent entraîne une dénitration de plus en plus profonde ; elle entraîne aussi un échauffement, qui, si la poudre est assez isolée au point de vue calorifique (ce qui est rare), n'est pas compensé par les pertes de rayonnement et conductibilité, et finalement la poudre s'enflamme.

Si la poudre n'est pas bien isolée calorifiquement, la chaleur d'oxydation se dissipe et la poudre se dénitre en milieu très acide sans s'enflammer : ce cas de la dénitration très poussée se reproduit au laboratoire presque plus facilement que l'inflammation ; nous en avons personnellement vu deux exemples sur des échantillons d'ancienne fabrication conservés en magasin depuis une trentaine d'années, qui étaient franchement acides et dont, après lavage, le taux d'azote ne représentait plus le quart du taux d'azote initial.

La décomposition de la poudre devient dangereuse à partir du moment où elle devient incapable d'absorber les vapeurs nitreuses parce qu'alors la réaction de dénitration s'accélère et dégage des quantités de chaleur qui peuvent inquiéter.

Pour retarder cette échéance et rester dans la période de dénitration lente, il convient d'ajouter à la poudre un corps (*stabilisant* : il serait mieux appelé retardateur) destiné à empêcher l'attaque des vapeurs nitreuses sur la poudre en détournant leur agressivité sur un corps susceptible de les neutraliser.

Berger (1) a précisé les qualités d'un bon stabilisant :

1° Absorber aussi parfaitement que possible les vapeurs nitreuses ou, ce qui revient au même, l'acide nitrique et l'acide nitreux ;

2° Être assez peu basique pour ne pas attaquer les groupes esters nitriques en les saponifiant ;

---

(1) Conférence publiée au *Bull. Soc. chim.*, 1912.

3° Ne pas donner dans ses transformations au cours de la conservation des produits nocifs ; en particulier ne pas donner de produits acides capables de produire une saponification acide de la nitrocellulose ;

4° Produire l'effet utile à dose assez faible pour ne pas nuire aux propriétés balistiques de la poudre par addition d'une trop forte proportion de matière inerte (balistiquement).

Depuis 1910, on emploie en France la diphénylamine, précédemment adoptée par l'Allemagne.

Notons les essais de Marqueyrol (1908), Muraour et Marqueyrol (1913 et 1914), et deux non publiés de la Commission de Versailles (1913) sur les dérivés nitrosés et nitrés de la diphénylamine.

Le même sujet a été étudié par Juillard (1), Ryan (2) et Tenney Davis (3).

IV. — *Stockage et surveillance des poudres.*

a) Caisses et magasins.

Le grand ennemi des poudres étant la chaleur, et surtout la chaleur humide, il faut faire tous ses efforts pour l'en préserver.

Un autre ennemi de la poudre étant constitué par ses produits de décomposition, il y aurait intérêt à absorber ces produits, par exemple par un sachet de charbon placé dans chaque caisse (De Bruin, 1925).

Nous avons expliqué dans les *Notes sur la fabrication des poudres B* (pp. 804 et 889) dans quels récipients on encaisse les poudres, dans quels magasins on les loge à terre.

A bord des navires, le voisinage des chaufferies et machines oblige à refroidir les soutes.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 1172.
(2) *Proc. Roy. Irish Acad.*, 1918, p. 194, et 1919, p. 218.
(3) *Ind. and. Eng. Chemistry*, 1925, vol. XVII, 674.

b) Conservation sous l'eau.

Les poudres fabriquées pendant la guerre étaient destinées à une consommation prochaine ; il était alors inutile de prendre les précautions habituelles pour leur assurer une longue conservation.

Le stock important qui restait à la fin de la guerre n'offrait donc pas des garanties suffisantes, et des mesures spéciales étaient nécessaires pour sa conservation. Il fut décidé que ces poudres seraient conservées sous l'eau, ce mode de stockage ayant pour effet de maintenir la poudre à une température moins variable que celle de l'air et, par conséquent, de lui éviter l'action nocive des fortes chaleurs de l'été.

L'expérience de quatorze ans de stockage montre que, conservée sous l'eau d'apparence propre,

— la poudre se salit ;

— la poudre perd ses matières volatiles résiduelles, et, par conséquent, serait après séchage plus vive que la poudre initiale ;

— la poudre ne perd pratiquement pas la médiocre stabilité que lui avait donnée la fabrication de guerre (matières premières de qualité insuffisante, fabrication avec un personnel de fortune, avec des procédés simplifiés pour tenir compte du manque d'appareils et de charbon, conditions de réception très élargies).

Précisons que, les circonstances n'ayant pas permis de conserver dans l'eau la totalité des approvisionnements, de forts tonnages ont été conservés à l'air ; cependant, la première inflammation spontanée de poudre de fabrication française ne s'est produite qu'en 1928, c'est-à-dire que des poudres de deuxième qualité ont duré dix ans ; ceci permettrait d'être assez rassuré sur la stabilité de la presque totalité des poudres actuelles ; malheureusement, il peut y avoir des exceptions ; ce sont ces exceptions dont on doit chercher à préciser l'origine,

car l'inflammation d'un kilo de poudre instable peut entraîner l'incendie d'un dépôt de munitions ou d'un navire.

Nous dirons plus loin (§ F) quelques mots sur l'utilisation des poudres immergées.

c) Surveillance des poudres.

Pour pouvoir vérifier par des épreuves de réception qu'un lot de poudre peut être admis en recette, il faut que ce lot de poudre soit « échantillonnable », c'est-à-dire qu'il soit homogène ; il serait désirable que cette homogénéité soit une homogénéité de constitution, le lot étant formé d'éléments d'origine et de qualités sinon identiques, du moins très voisines, et non l'homogénéité de mélange qui s'obtient en réunissant par des mélanges soignés des éléments disparates.

Cette même condition d'homogénéité est nécessaire pour que l'on puisse vérifier par des épreuves sur échantillons ou sur témoins qu'un lot de poudre se conserve bien au cours du magasinage.

Ces considérations justifient l'existence d'un *contrôle* des matières premières, des produits intermédiaires (la nitrocellulose et l'éther) et de la fabrication, cette dernière partie du contrôle vérifiant que le fabricant observe les instructions générales sur la fabrication qui réglementent les diverses opérations aussi étroitement que le permet la pratique.

Il est d'usage que ce contrôle soit fait non seulement par le fabricant, mais aussi par le client (l'artillerie ou la marine pour nos poudreries).

D'autre part, comme la poudre est, comme les humains, sujette à des maladies encore mal connues, il est prudent de visiter les poudres des magasins ou des munitions et de vérifier si leur stabilité paraît se maintenir.

Cette surveillance des poudres (*visite des poudres*) n'est pratiquement possible que si la poudre peut être supposée homogène et si, par conséquent, on peut juger de son état

par l'examen du contenu d'une assez faible fraction des récipients et par l'épreuve de quelques échantillons pris au hasard.

Lorsque la visite a indiqué qu'une poudre commence à devenir douteuse, elle a terminé son rôle, car l'avarie des poudres est une maladie capricieuse, contagieuse et à évolution rapide : une caisse pourra contenir des dizaines de brins en pleine décomposition acide, alors que beaucoup d'autres caisses ne contiendront aucun brin à décomposition visible ; à partir du moment où un échantillon est nettement suspect, on doit considérer que le lot n'est plus homogène et que sa qualité ne peut être évaluée sur échantillons, même en multipliant ceux-ci : il faut détruire le lot ou le guérir de sa maladie.

V. — *Méthodes d'évaluation de la stabilité.*

Le fabricant au cours des opérations de fabrication, la Commission de réception lors de la présentation du lot de poudre au client, le magasinier pendant les longues années de stockage des poudres, doivent disposer d'épreuves montrant si la poudre est, ou tout au moins paraît, capable de se conserver longtemps.

Ces épreuves sont les *épreuves de stabilité.*

Elles peuvent (et doivent) porter d'abord sur la nitrocellulose, élément dominant de la poudre, puis sur la poudre elle-même.

L'épreuve pourra :

I. soit vérifier si la purification de la matière première (nitrocellulose) a été suffisante ;
II. soit déterminer l'action sur l'échantillon d'un ou plusieurs facteurs de décomposition ;
III. soit rechercher dans la poudre les produits de sa décomposition.

Dans la première catégorie, on peut classer :

I. — 1° L'épreuve de *coefficient d'échange* (Vieille, 1909), basée sur cette observation qu'une nitrocellulose, placée en milieu plus ou moins acide ou légèrement alcalin, abandonne à l'eau, dans des lavages successifs identiques, des quantités d'acide qui décroissent continuellement, en tendant vers une limite.

D'où l'on peut déduire qu'une nitrocellulose bien purifiée cédera dans un lavage déterminé une quantité d'acide (coefficient d'échange) inférieure à un certain chiffre.

Cette épreuve n'a pas été employée dans la pratique, ce que nous croyons devoir regretter.

I. — 2° Les *épreuves de traces*, dans lesquelles une nitrocellulose impure chauffée à température de 65 à 80° laisse dégager ses impuretés volatiles qui vont marquer sur un papier indicateur; la nitrocellulose est considérée comme bonne si le changement de teinte du papier ne se produit pas avant un temps donné.

Le papier indicateur peut être un papier à l'iodure de potassium amidonné (Abel, 1866), un papier à l'iodure de zinc (épreuve allemande) ou le papier de Gutmann (1867), imbibé d'une solution de diphénylamine dans de l'acide sulfurique mêlé à de la glycérine, ou encore le papier de Spica (1897), imbibé d'une solution chlorhydrique de métaphénylène-diamine avec du sucre.

Ces épreuves ont deux avantages : elles sont courtes et elles sont sensibles; mais cette sensibilité est aussi un inconvénient, car le virage du papier peut souvent être produit par des traces insignifiantes d'impuretés, traces non dangereuses pour la conservation de la poudre.

Ces épreuves de traces n'indiquent que le commencement de la décomposition, et non son allure; la préparation des papiers est délicate, et ses irrégularités contribuent à donner des résultats peu concordants, et d'ailleurs variables avec l'œil de l'observateur. Ce dernier inconvénient se rencontre dans toutes les épreuves colorimétriques.

II. — Quelles que soient les épreuves, il faudra exagérer l'action des facteurs de décomposition pour que le résultat de cette action soit visible au bout d'un temps assez limité ; il faudra aussi établir ou imaginer une *loi de correspondance* qui permette de fixer quels chiffres-limites ne doivent pas dépasser ces résultats pour que la poudre soit considérée comme stable.

Étant donné l'incertitude d'une loi de correspondance qui sera toujours obtenue par extrapolation, il serait certainement préférable de disposer d'instruments ou de méthodes pour *mesurer* les résultats d'une action normale des facteurs de décomposition ; nous sommes assez sceptiques sur la mise au point de l'utilisation pratique de ces instruments et méthodes.

Il convient cependant de mentionner des méthodes qui ont été imaginées pour cette

a) Mesure de la stabilité a la température ordinaire.

1°–*a*) Chiaraviglio et Corbino (1) ont construit un appareil dans lequel ils peuvent faire le vide à très haut degré ; cet appareil leur a permis de mesurer les dégagements gazeux émis par la nitrocellulose à la température ordinaire.

Il s'agit malheureusement d'un appareil très délicat, dont les difficultés d'emploi justifient peut-être le fait qu'aucune publication n'a suivi le mémoire de 1915 (2).

2°–*a*) Pollard (1925) mesure la vitesse de décomposition de la poudre en entraînant par un courant d'air les oxydes d'azote formés et en les conduisant dans une solution colloïdale de Ag^2O qui se trouve dans l'un des tubes d'un néphélomètre.

3°–*a*) Lambrey (3) a essayé de mesurer le bioxyde d'azote dégagé en utilisant la loi à laquelle obéit l'intensité des bandes

(1) Essais de 1915, cités par De Bruin, communiqué n° 5 des Fabriques néerlandaises d'explosifs.

(2) Renseignement personnel donné par De Bruin.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 9 novembre 1931.

d'absorption de NO lorsqu'on ajoute à une masse constante de ce gaz un autre gaz inerte transparent quelconque.

Ces méthodes, qui toutes mesurent des dégagements gazeux extrêmement faibles, paraissent influençables par des traces d'impuretés qui risquent de faire suspecter une nitrocellulose de bonne qualité moyenne ; elles ne semblent pas s'être répandues dans les laboratoires industriels.

Devant la difficulté de mesurer les variations que produit à la température ordinaire la décomposition de la poudre (de la nitrocellulose) dans la poudre elle-même ou dans l'atmosphère où elle est placée, il faut se résigner à rechercher des

b) Méthodes a températures élevées :

b–I. Une première catégorie de méthodes utilisera une *température variable :*

1° La mesure de la *température d'explosion* ne donne aucune indication pratique sur la stabilité, ceci probablement parce qu'il s'agit là d'une décomposition trop différente de celle qui constitue l'avarie des poudres.

2° Dans l'épreuve classique du « *silvered vessel* » (1908), on chauffe la poudre logée dans un vase de Dewar placé dans un thermostat à 80° jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans la poudre atteigne 82°.

Le temps nécessaire pour parvenir à cette différence de 2° est pris comme mesure de la stabilité de la poudre.

3° Taylor (1924) emploie un appareil analogue au « silvered vessel » chauffé à 135° ; il suit l'écart de température entre la poudre et le thermostat et caractérise la stabilité par le temps qui s'écoule avant que cet écart ait atteint son maximum.

b–II. Les autres méthodes chauffent les poudres à *température constante,* sans que la poudre soit placée de manière à pouvoir prendre une température différant sensiblement de celle du thermostat.

4° Hoitsema (1898) entraîne par l'acide carbonique les

produits de la décomposition, les conduit sur de la laine de verre imbibée de la solution de Gutmann et répète l'épreuve à des températures décroissantes jusqu'à ce que la réaction colorée ne se produise plus.

Cette épreuve se rapproche des épreuves de traces.

5° Hess (1879) entraîne les produits de la décomposition de la poudre par un courant d'air qu'il fait barboter dans une solution d'iodure de potassium amidonnée ; il observe les phénomènes colorés successifs qui se produisent.

6° L'épreuve Vieille, dite épreuve à 110°, encore réglementaire en France pour les poudres, est un essai assez curieux tout à fait différent de ceux utilisés ou étudiés à l'étranger.

Il consiste dans une série de chauffages de dix heures maximum à 108°5 dans un thermostat spécial en tube à peu près clos (1), séparés par de longs refroidissements à l'air libre ; chaque chauffage est arrêté au virage d'un papier de tournesol placé dans le tube d'épreuve.

L'épreuve est terminée lorsque le papier a viré après moins d'une heure de chauffage.

La stabilité est évaluée par le total des durées des chauffages successifs.

Si l'on opère sur une nitrocellulose, on évalue aussi la stabilité par la durée du premier chauffage seul.

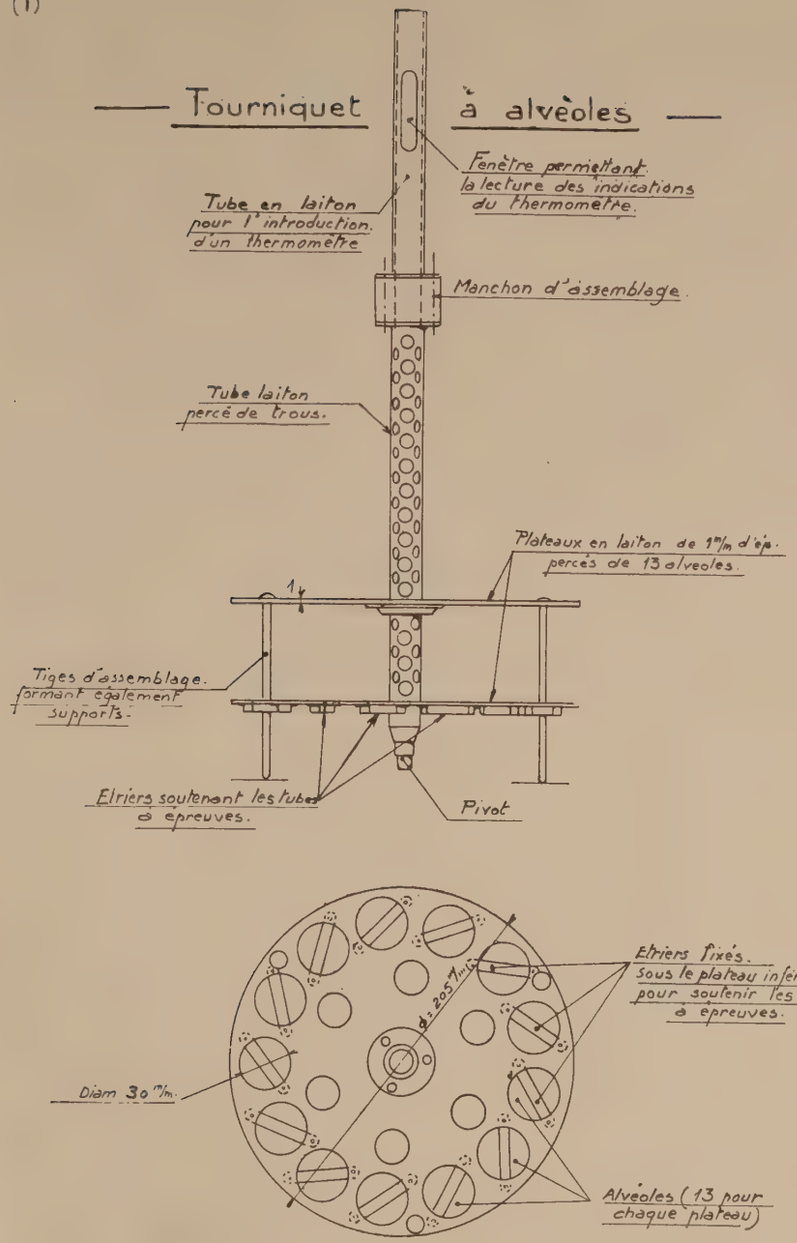
Cet appareil classique est représenté par la figure 1 sous sa forme ancienne (chauffage au gaz avec régulateur à membrane ; on peut aussi employer un régulateur bimétallique) et par la figure 2 sous sa forme plus moderne avec chauffage électrique : un flotteur unique commande le basculement de deux interrupteurs à mercure, l'un coupant le courant lorsque la température monte, l'autre le coupant si une fuite se déclare à l'étuve. L'un et l'autre modèles permettent de maintenir la température constante dans le thermostat à + 0°5 près.

Rappelons que Vieille a déduit de ses nombreux essais de

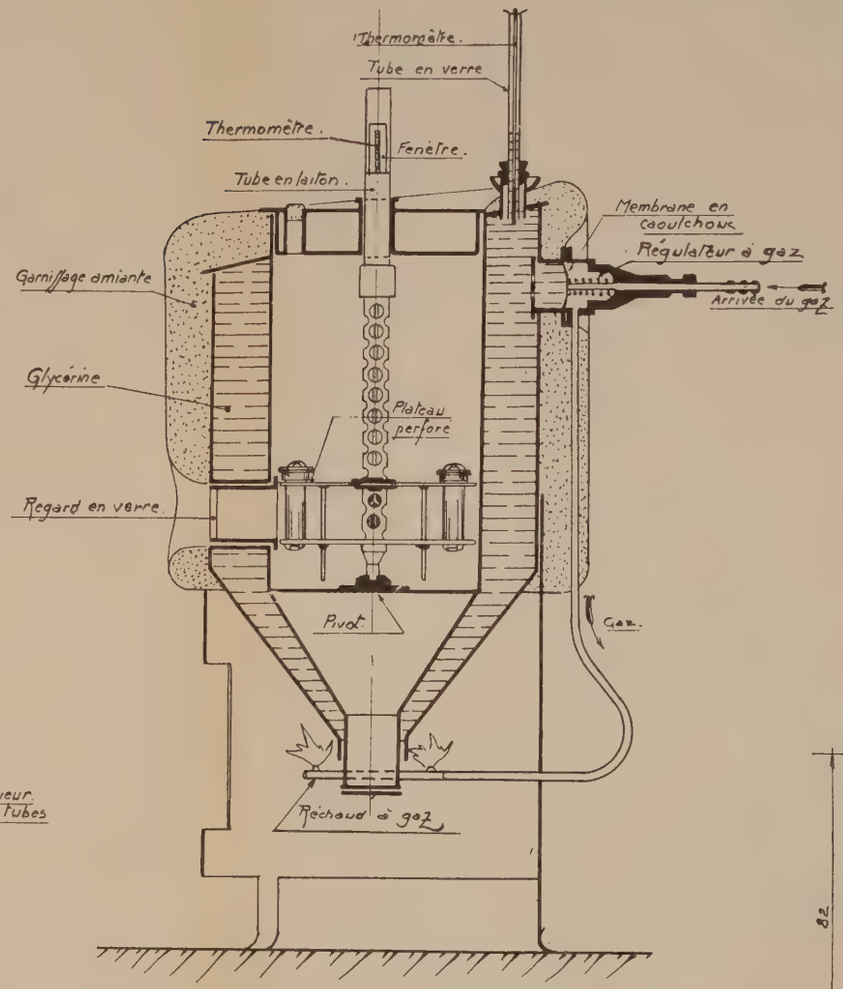
(1) Théoriquement, en vase clos ; la différence est peut-être capitale (essais de De Bruin, *loc. cit.*).

(1)

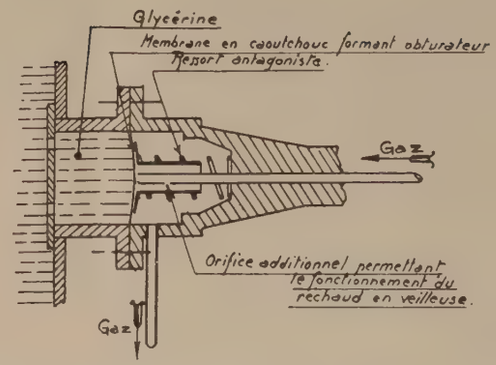
Tourniquet à alvéoles



Etuve d'Arsonval avec chauffage au gaz à thermo-régulateur à membrane de caoutchouc



Détail du régulateur à gaz.



NB Le régulateur à membrane peut être remplacé par un régulateur bi-métallique

Tube à épreuves

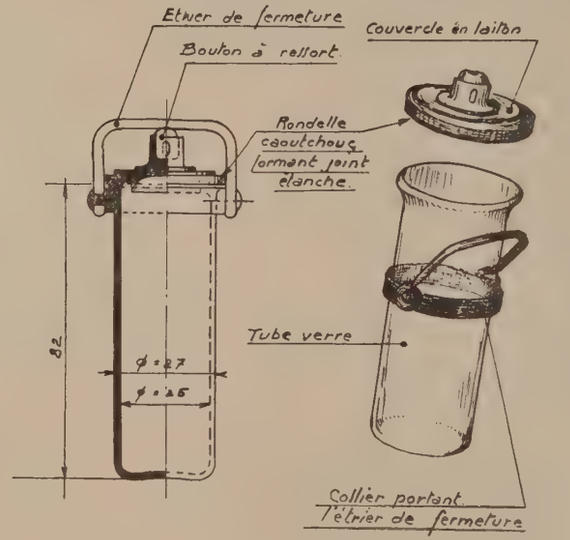


FIG. 1.

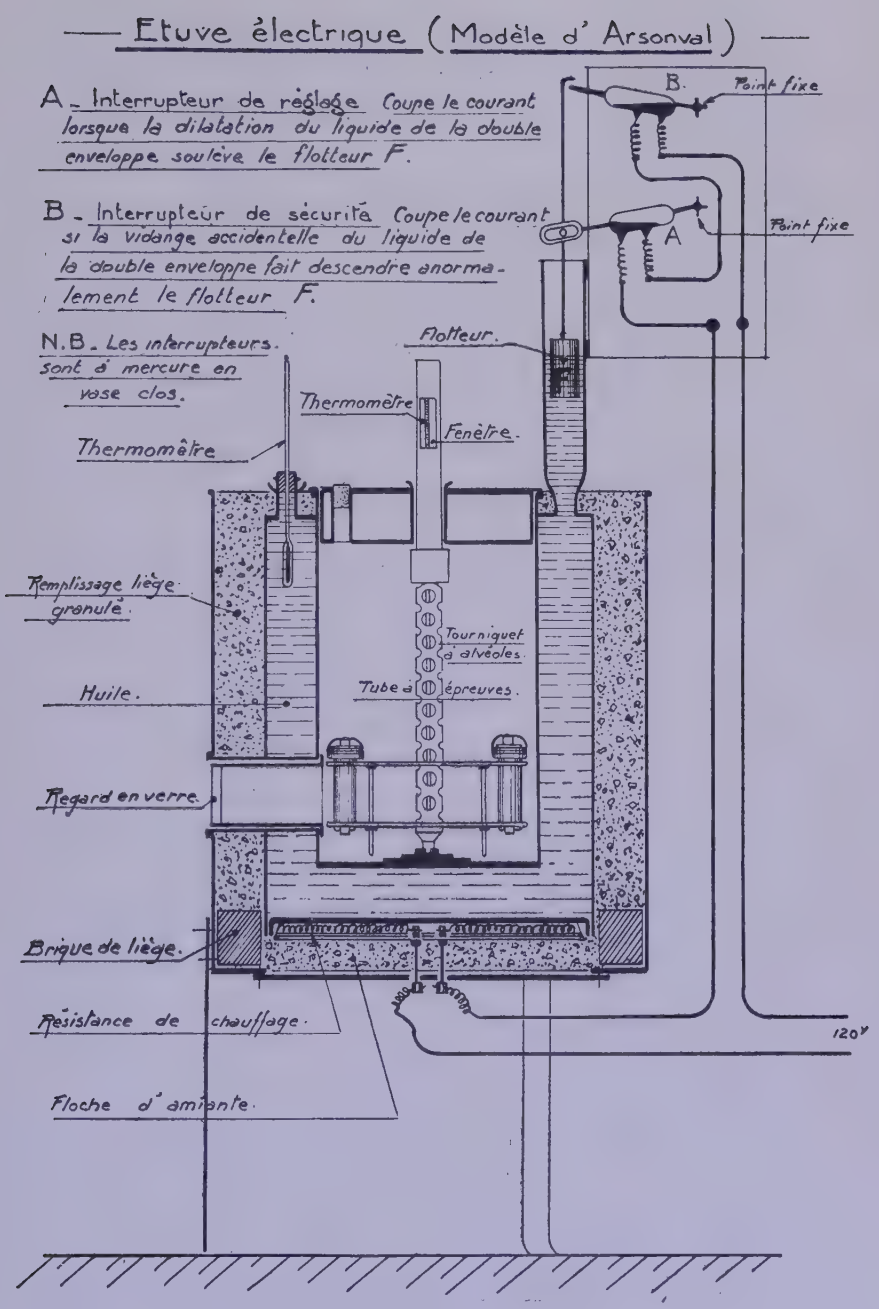

Etuve électrique (Modèle d'Arsonval)
A. Interrupteur de réglage Coupe le courant lorsque la dilatation du liquide de la double enveloppe soulève le flotteur F.
B. Interrupteur de sécurité Coupe le courant si la vidange accidentelle du liquide de la double enveloppe fait descendre anormalement le flotteur F.
N.B. Les interrupteurs sont à mercure en vase clos.
B.
Point fixe
A
Point fixe
Flotteur.
Thermomètre
Fenêtre.
Thermomètre
Remplissage liège granulé.
Tourniquet à alvéoles.
Tube à épreuves.
Huile.
Regard en verre.
Brique de liège.
Résistance de chauffage.
Floche d'amiante.
120v

Fig. 2.

chauffage la règle approximative qu'une heure de chauffage à 108°5 dénitre la poudre autant qu'un jour de chauffage à 75° ou un mois à 40° ; Vieille n'a donné cette règle que comme une indication, et n'en a fait que des extrapolations prudentes, qui ne justifient pas les critiques personnelles qui lui ont été faites à la suite des explosions de l'*Iéna* et du *Liberté;* d'ailleurs, ces critiques n'ont pas été assez solides pour faire supprimer l'épreuve en question.

7° Simon Thomas (1898) chauffe la poudre en tubes clos à 100° par périodes de 8 heures et note le jour où apparaissent pour la première fois les vapeurs rouges de peroxyde d'azote ; cette épreuve est encore utilisée en Hollande à 95°.

8° Épreuve à 135° (Chauffage en vase ouvert) : on note le virage d'un papier indicateur, puis l'apparition de vapeurs rouges, puis l'explosion.

Cette épreuve est réglementaire en Pologne.

Quelques essais nous ont montré que cette épreuve est en défaut pour certaines poudres (U S 3 de la fabrication de guerre) et aussi qu'elle ne peut pratiquement servir d'épreuve de contrôle de la fabrication ou de surveillance de bonnes poudres, l'explosion n'étant obtenue en général qu'après des durées très longues.

9° Après ces épreuves qualitatives, dont la première phase ou l'ensemble se rapprochent de l'épreuve de traces, c'est-à-dire de décomposition commençante, on peut noter trois types d'épreuves qualitatives qui, toutes, observent et mesurent une décomposition assez poussée.

Ce sont :

10° des épreuves dans lesquelles on mesure les produits de la décomposition ;

11° des épreuves où l'on suit la marche de la décomposition, tout en éliminant les produits de cette décomposition ;

12° des épreuves analogues à 11°, où l'on n'élimine pas les produits de la décomposition.

Voici quelques rapides indications sur ces épreuves :

10° Bergmann-Junk (1) absorbe dans l'eau et dose le bioxyde d'azote dégagé par quelques heures de chauffage à 132°.

Cette épreuve réglementaire, en Allemagne, s'applique à la poudre comme à la nitrocellulose ; en France, on décarbonate celle-ci par barbotage d'acide carbonique dans une bouillie étendue de nitrocellulose.

Mayrhofer (2) a proposé d'absorber le bioxyde non pas avec de l'eau, mais avec de l'iodure de potassium, modification peu heureuse, car l'iode dégagé peut réagir avec la poudre.

11° Will (1900) a réalisé la première épreuve quantitative de stabilité en réduisant par le cuivre à l'état d'azote les oxydes d'azote provenant du chauffage à 135°, recueillant et mesurant ce bioxyde.

Sy (1903) a proposé d'étudier la perte de poids en vase ouvert chauffé à 115° ; on obtient dans cette épreuve une courbe à point d'inflexion qui est sensiblement la courbe des chauffages de Vieille *prolongée*.

L'inclinaison de la tangente au point d'inflexion semble caractériser l'aptitude de la poudre à s'enflammer sous l'action de la chaleur.

12°–*a*) Une série d'auteurs ont proposé des épreuves basées sur l'augmentation de la pression dans les chauffages des poudres en vase clos.

Citons seulement Mittasch (1903), Dupré (1903), Obermuller (1904), Pleus (1910) et enfin Taliani (1921), dont le procédé a été étudié par Goujon (3) et adopté par la France.

b) *L'épreuve hollandaise* (1916) (?) est une épreuve de perte de poids comme celle de Sy, mais, sauf dans la première période, le chauffage se fait en vase clos, ce qui entraîne une décomposition plus rapide.

---

(1) *Z. für d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1906, p. 321.
(2) *Ibid.*, 1918, p. 425.
(3) Goujon, *Mémorial de l'artillerie française*, 1929, p. 837.

c) Meerscheidt-Hullesem (1) chauffe la poudre à 120° en présence des produits de sa décomposition et, par un ingénieux artifice, obtient la courbe des volumes gazeux dégagés en mesurant un volume de liquide débordant de l'éprouvette chauffée.

d) Il faut enfin citer un groupe d'épreuves basé sur des mesures électriques faites sur les solutions obtenues en agitant avec de l'eau les poudres ayant subi un certain chauffage.

Hansen (1925) et Metz (1929) ont proposé de mesurer le pH de ces solutions ; Demougin (1931) a repris cette étude.

Jacqué (1906), puis De Bruin et De Pauw (2) mesurent la conductibilité électrique des solutions ; nous avons fait quelques essais sur cette question, en collaboration avec Dalbert.

Enfin on utilise, pour comparer la stabilité des poudres, une épreuve consistant à les chauffer un certain nombre d'heures à 110° et à doser la diphénylamine (en France, l'ensemble de la diphénylamine et de la nitrosodiphénylamine restant dans la poudre).

Une dernière catégorie d'épreuves a pour objet de rechercher dans la poudre les produits de sa décomposition (acidité) ou de l'action de ceux-ci sur les stabilisants.

Ces épreuves, qui sont des épreuves colorimétriques qualitatives, ne sont utilisées en France que pour la surveillance des poudres en magasins.

Les résultats des études correspondantes n'ont pas été publiés.

Critique des épreuves de stabilité.

Le grand nombre des épreuves proposées suffit à montrer qu'aucune n'est vraiment satisfaisante.

Une première critique est que ces épreuves portent sur

(1) *Z. für d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1933, p. 6.
(2) Communiqué n° 6 des Fabriques néerlandaises d'explosifs, 1927.

quelques grammes de poudre, alors qu'il est admis depuis longtemps — mais cela n'a pas été prouvé expérimentalement avant de De Bruin (1) — que, la poudre absorbant énergiquement les vapeurs nitreuses, le résultat d'un commencement de décomposition de la poudre, c'est-à-dire le nombre qui mesurera la stabilité, diffère suivant le poids de poudre en essai ; le danger d'inflammation résultant de l'instabilité sera d'autant plus mal mis en évidence par un chauffage que le chauffage portera sur une quantité plus faible.

Grottanelli (2) a proposé une épreuve analogue à celle d'Hansen, mais portant sur une quantité importante de poudre représentant une charge complète d'un canon de campagne, soit environ 700 grammes ; les brins seraient conservés dans leur forme normale sans être coupés ou brisés ; la charge serait chauffée à 70 ou 80° dans un courant de gaz inerte ; on déterminerait les progrès faits par l'acidité dans la poudre à l'aide de la méthode potentiométrique du pH, cette mesure étant faite chaque fois sur une solution dans laquelle viennent barboter les gaz de décomposition entraînés par le courant gazeux.

Cette méthode est assez séduisante comme procédé d'étude, mais il faut avouer que la sécurité d'épreuves de stabilité, dans lesquelles une explosion risque d'en entraîner beaucoup d'autres, serait assez mal assurée si on avait à les faire porter sur 500 échantillons (nombre assez courant pour un laboratoire dans la période des épreuves annuelles des poudres stockées) de 700 grammes au lieu de les faire porter, comme maintenant, sur des échantillons de 10 grammes.

La seconde critique est que la décomposition à température élevée, en atmosphère sèche ou humide, s'éloigne beaucoup trop des conditions de la pratique pour qu'une loi de correspondance puisse avoir quelque certitude ; la décomposition théorique qui se produit dans les épreuves peut avoir un processus tout différent de celui de la décomposition à la

(1) Deuxième communiqué des Fabriques néerlandaises d'explosifs, 1928.
(2) *Mem. della reale Ac. d'Italia.* Traduction du Service des poudres, 1933.

température ordinaire ; peut-être les résultats sont-ils aussi différents que le mode de combustion de l'air libre aux dépens de l'oxygène de l'air et le mode de combustion dans l'arme aux dépens de l'oxygène de la molécule.

C'est pour cela que, si on essaie de classer diverses poudres d'après les résultats donnés par diverses épreuves de stabilité, on obtient des résultats entièrement divergents.

Par exemple, nous avons eu l'occasion de comparer à l'épreuve à 135 (8°) et à l'épreuve Vieille (6°) un CP 2 et une poudre US 3 de 1918 ; le CP 2 explosait après huit heures de chauffage à 135 et colorait le papier d'épreuve après six heures à 110 ; la poudre, au contraire, colorait le papier à 110 après une heure et n'explosait pas après deux chauffages de dix heures à 135.

En fait, l'expérience a confirmé les résultats de l'épreuve française (Vieille), c'est-à-dire d'une part que les poudres que cette épreuve déclarait bonnes n'ont donné dans les premières années suivant l'épreuve ni inflammation, ni même des taches d'avarie, et d'autre part que cette épreuve donne régulièrement de mauvais résultats sur des échantillons visiblement avariés ; bien mieux, quoique la stabilité soit dans une certaine mesure une propriété additive, c'est-à-dire quoique diverses épreuves de stabilité aient tendance à donner une appréciation de la moyenne de la qualité des fractions de l'échantillon (1), il semble que l'épreuve de Vieille échappe plus que d'autres épreuves à cette critique ; si nous avons une poudre donnant cent cinquante heures et une autre trente minutes, le résultat donné par un mélange des deux poudres s'inspirera de la stabilité faible plus que de la stabilité forte ; avec de telles poudres, nous avons obtenu comme stabilité de l'ensemble trente minutes tant qu'il y a eu au moins $\frac{1}{1.000}$ de mauvaise poudre. Ajoutons que l'épreuve

(1) Lenze et Plaus, *Z. für d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1919, p. 396, et Tonegutti, *ibid.*, 1926, p. 81.

Vieille effectuée sur des échantillons conservés dans un climat chaud a permis d'annoncer un commencement de décomposition prochaine sur des échantillons de la même poudre conservée dans un climat tempéré.

Cette épreuve est donc en quelque sorte validée à *posteriori*.

VI. — *Que faire d'une poudre malade ?*

Si une poudre tombe malade, c'est-à-dire si les épreuves de stabilité donnent des résultats qui paraissent inquiétants, il faut la soigner (1) ; il est aussi possible de fortifier les poudres de constitution délicate (de stabilité assez faible).

Deux moyens pratiques sont employés pour redonner à la poudre une certaine jeunesse ou l'apparence de celle-ci :

le radoubage, et
le remalaxage.

Le *radoubage* consiste dans l'introduction dans la poudre d'une dose supplémentaire de stabilisant (pratiquement la diphénylamine, mais on a largement employé l'alcool amylique avant la guerre), sans changer la forme de la poudre, c'est-à-dire sans la remettre sous forme de pâte pour nouvel étirage.

Le *remalaxage* a le même but, c'est-à-dire l'introduction dans la poudre d'une dose supplémentaire de stabilisant, mais il y parvient par la formation avec la vieille poudre d'une nouvelle pâte qu'on étire, découpe et traite comme une poudre neuve.

Le remalaxage laisse subsister dans la poudre les impuretés qui existaient dans la vieille poudre : par contre le procédé pratique de radoubage qui comporte un lavage de la poudre à l'alcool à 88° G.-L., puis un autre lavage à l'alcool très faible

(1) Si la maladie est trop grave, on incinère la poudre. Si on ne fait rien, elle se dénitre rapidement et peut prendre feu spontanément : deux magasins de la Poudrerie de Saint-Médard ont ainsi pris feu en 1926 et 1928, le stock de poudres (9.000 tonnes) de Bergerac en 1928 ; répétons qu'il s'agissait de poudres américaines fabriquées pendant la guerre pour être consommées à bref délai.

enlève à la poudre au moins une partie de ses impuretés.

Il semble donc qu'il y aurait intérêt à faire précéder le remalaxage d'un lavage à alcool pour ne pas emprisonner dans la poudre les produits dangereux de son évolution qui nécessitent son rajeunissement.

La fabrication d'un kilo de poudre nue coûte, à partir de matières neuves, environ neuf fois le prix du radoubage et deux fois le prix du remalaxage.

Ces différences de prix montrent l'intérêt du radoubage, qu'on applique toutes les fois qu'il peut réussir, c'est-à-dire pratiquement pour les poudres assez minces ; pour les poudres épaisses, nous entendons celles de plus de 2 mm. 5 d'épaisseur, le radoubage ne donnerait que difficilement des résultats réguliers, et il est préférable de remalaxer.

Le radoubage et le remalaxage s'appliquent aussi bien aux poudres immergées qu'aux poudres sèches, on doit seulement laver ces poudres immergées, puis les essorer à la turbine, afin de ramener leur humidité à 5-7 % (1) ; naturellement, l'élimination de cette humidité entraînera des concentrations d'alcool plus importantes, à moins qu'on parte d'alcool à 99° 5, ce qui paraît possible.

Le radoubage est une opération connue dans les divers pays ; il n'a cependant pas paru opportun de publier les résultats des essais qui ont conduit à la mise au point de ce procédé si intéressant par le véritable sauvetage qu'il opère.

Signalons seulement que le radoubage consiste à immerger la poudre à la température de 50° dans un alcool à environ 88° G.-L., formé d'alcool résiduaire d'une opération précédente auquel on a ajouté de l'alcool à 95° et de la diphénylamine ; les impuretés de la poudre diffusent en partie dans l'alcool du bain, de même que l'alcool et la diphénylamine diffusent dans la poudre, la diffusion de la diphénylamine étant plus poussée que celle de l'alcool, c'est-à-dire que si 1 cm^3 de bain contient *n* milligrammes de diphénylamine, il entre dans la

(1) On évite de les sécher à cause de leur stabilité douteuse.

poudre avec N cm³ d'alcool, beaucoup plus de N*n* milligrammes de diphénylamine ; au bout d'un temps variable avec l'épaisseur de la poudre comme avec la température du bain, on se rapproche d'un équilibre ; le radoubage est pratiquement arrêté lorsque les mesures courantes de laboratoire ne permettent plus de préciser si un prolongement de l'opération rapproche de cet équilibre. On introduit ainsi dans la poudre un complément de diphénylamine destiné à porter le taux de celle-ci à 2,5-3 %.

Une poudre ainsi radoubée donne aux épreuves de stabilité des résultats comparables à ceux des poudres neuves : ce résultat satisfaisant se conserve pendant quelques années sans qu'on puisse préciser cette durée de conservation, mais il ne paraît pas douteux que cette durée est suffisante pour justifier l'opération.

Si d'ailleurs la diphénylamine est régulièrement répartie dans la masse (1), il n'est pas nécessaire, pour obtenir une poudre stable, de dépasser un taux de diphénylamine de 1,5 %, c'est-à-dire celui des poudres neuves ; l'introduction d'un taux supérieur de stabilisant sert surtout pour ralentir la vivacité de la poudre par l'introduction d'une matière inerte au point de vue balistique (2).

C'est ce qui a justifié l'étude de radoubages mixtes, c'est-à-dire de l'introduction dans la poudre de deux matières A et B, A agissant comme stabilisant, B servant pour modérer la vivacité ; ce radoubage mixte se fait en plongeant la poudre dans une solution alcoolique de A et B.

Le radoubage mixte (diphénylamine et camphre) a surtout été étudié par Dalbert : la diphénylamine et le camphre entrent dans la poudre sans se soucier l'un de l'autre, comme

---

(1) Ce qu'on vérifie de manière très précise pour les poudres épaisses en séparant sur une fraiseuse des couches successives de matière dans lesquelles on dose la diphénylamine.

(2) L'introduction d'un taux trop élevé de diphénylamine ne serait probablement pas sans danger à raison de l'action saponifiante de cette amine ; rappelons que cette action accessoire de la diphénylamine empêche de l'employer pour la fabrication des poudres à la nitroglycérine.

si chacun d'eux était seul dans le bain alcoolique. Sur l'indication de M. le Doyen Dupont, nous avions étudié, en collaboration avec Mourier, le radoubage mixte, avec le mélange (diphénylamine, colophane).

Marquons par un chiffre l'importance de ces opérations industrielles : de 1929 à 1933, il a été radoubé en France plus de 11.000 tonnes de poudre.

DEUXIÈME PARTIE

HÉTÉROGÉNÉITE DES NITROCELLULOSES

Les nitrocelluloses sont des esters nitriques dérivant de la cellulose $(C^6H^{10}O^5)x$; la plupart des auteurs admettent que les nitrocelluloses fabriquées au laboratoire ou dans l'industrie sont des nitrates de cette cellulose (et non d'une oxycellulose ou d'une hydrocellulose) de formule générale :

$$C^{6x}H^{10x-n}O^{5x-n}(NO_3)^n,$$

mais il n'y a aucun accord pour la valeur de x comme pour le nombre de valeurs que peut prendre n.

Dans une autre partie de ce travail, nous exposerons divers essais tentés pour déterminer n; nous voulons maintenant exposer les difficultés de l'autre question, l'étude des valeurs possibles de n.

Ces difficultés proviennent de ce que toutes les nitrocelluloses industrielles ou de laboratoire paraissent être des mélanges de deux ou plusieurs nitrocelluloses de propriétés différentes et que ces mélanges sont bien difficiles à séparer.

Ces propriétés différentes peuvent être mises en évidence en appliquant à une nitrocellulose diverses méthodes de fractionnement :

1° la précipitation fractionnée des collodions de cette nitrocellulose ;

2° l'épuisement de cette nitrocellulose par un solvant partiel ;
3° la centrifugation des collodions ;
4° leur ultrafiltration ;
5° leur électrophorèse ;
6° la diffusion d'un collodion vers le solvant pur.

Nous étudierons les deux premières méthodes et dirons quelques mots de la troisième.

D'ailleurs, quelles seront les propriétés par lesquelles nous pourrons différencier ces fractions ? Nous pourrons étudier leur taux d'azote, leur viscosité, leur teneur en cendre, leur stabilité, leur solubilité dans divers solvants.

L'une de ces propriétés a souvent retenu l'attention des chercheurs : la viscosité.

Nous exposerons quelques données comme aussi quelques essais relatifs à cette propriété des nitrocelluloses.

I. — *Viscosité des collodions de nitrocelluloses.*

A. — Définition.

Si dans un liquide on considère deux surfaces planes de 1 centimètre carré, parallèles et distantes de 1 centimètre, on conçoit que, pour un liquide A, la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse une surface par rapport à l'autre sera plus grande que la force nécessaire pour le même travail dans le liquide B : A sera dit plus visqueux que B, et B plus fluide que A.

Si les deux surfaces S égales et parallèles sont à une distance s, et si la force F permet de déplacer l'une par rapport à l'autre avec la vitesse relative v, on définit le coefficient de viscosité par l'expression :

$$\eta = \frac{Fs}{Sv}$$ (1)

(1) Hatschek, *Viscosité des liquides*, 1932, p. 4.

ce qui s'exprime en disant que le coefficient de viscosité (évalué en poises) est la force nécessaire par centimètre carré pour maintenir une différence de vitesse de 1 centimètre par seconde entre deux surfaces planes égales et parallèles placées dans le liquide à 1 centimètre de distance.

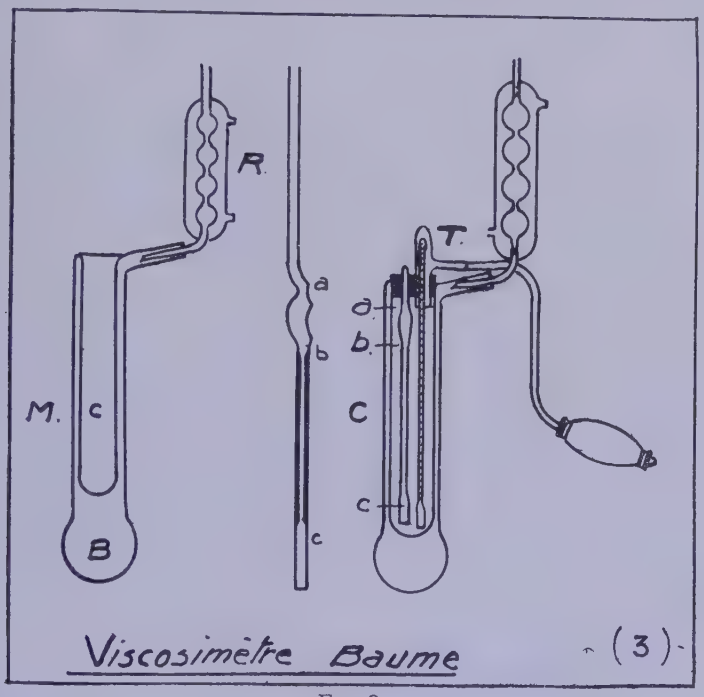


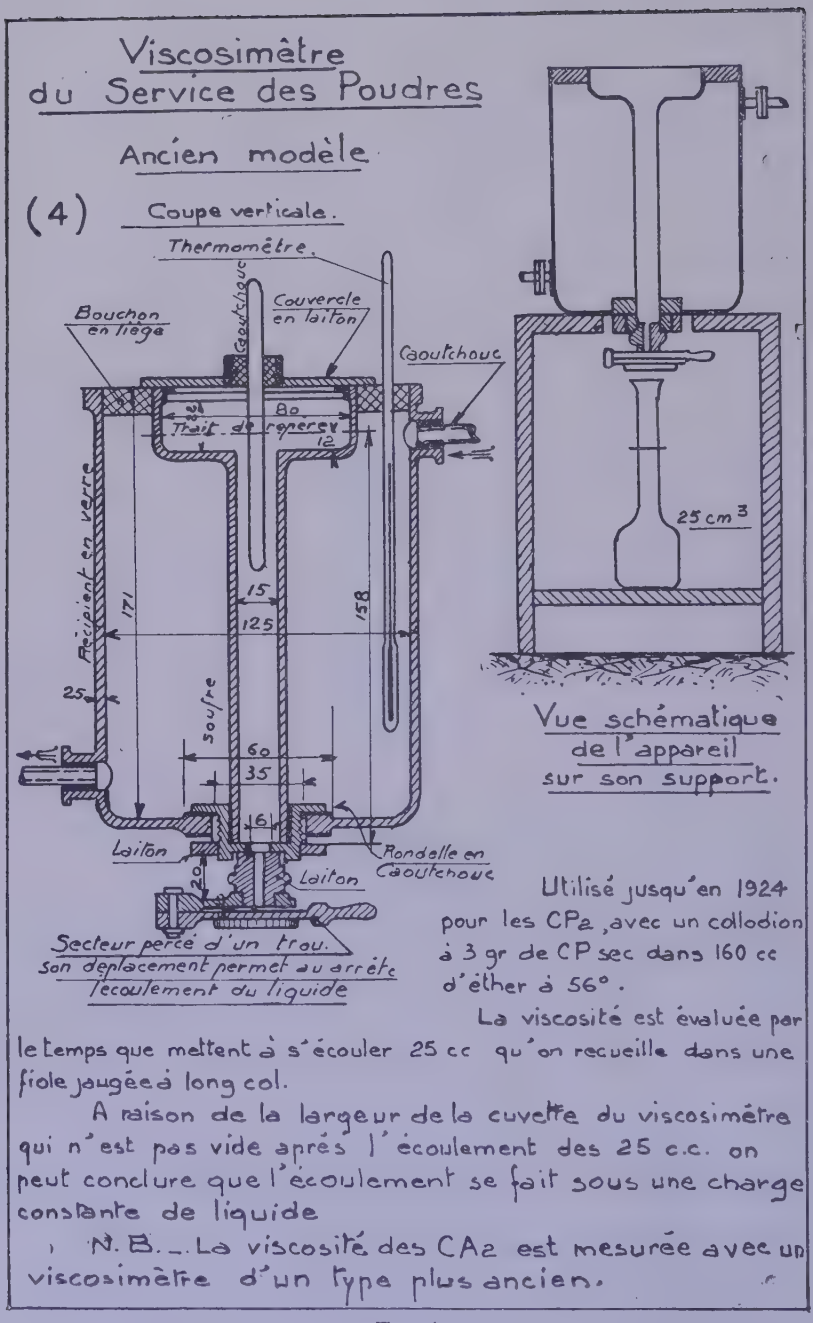
Fig. 3.

Poiseville (1842) a établi que lorsqu'un liquide s'écoule dans un tube fin, on a :

$$\eta = \frac{pr^4t}{8lq}.$$

p = pression qui produit l'écoulement ;
r = rayon intérieur du tube ;
t = temps pendant lequel s'écoule le volume q ;
l = longueur du tube.

Nous nous sommes servi pour nos essais du viscosimètre de Baume, que représente le croquis 3.



Utilisé jusqu'en 1924 pour les CP2, avec un collodion à 3 gr de CP sec dans 160 cc d'éther à 56°.

La viscosité est évaluée par le temps que mettent à s'écouler 25 cc qu'on recueille dans une fiole jaugée à long col.

A raison de la largeur de la cuvette du viscosimètre qui n'est pas vide après l'écoulement des 25 c.c. on peut conclure que l'écoulement se fait sous une charge constante de liquide

N. B. — La viscosité des CA2 est mesurée avec un viscosimètre d'un type plus ancien.

FIG. 4.

Nous avons utilisé pour des mesures moins précises le viscosimètre jadis réglementaire dans le Service des Poudres (croquis 4) ; ce dernier appareil a l'inconvénient d'exiger au moins 100 cm³ de liquide, alors qu'il n'en faut que 20 pour un essai avec le viscosimètre de Baume ; il ne permet pratiquement pas des mesures dans la vapeur d'un liquide à l'ébullition, procédé commode pour obtenir une température fixe.

Dans l'un et l'autre de ces viscosimètres, on peut considérer que la pression de liquide p qui produit l'écoulement est pratiquement constante pendant la partie de cette période utilisée pour la mesurer.

Cette pression p, égale au poids d'une hauteur fixe de liquide, est proportionnelle à la densité de celui-ci, et l'on a pour un tube viscosimétrique donné :

$$\eta_1 = k_1 d_1 t_1.$$

Si on mesure la viscosité avec un tube de diamètre différent, mais où la hauteur de liquide qui produit l'écoulement est la même que dans le premier tube, on aura :

$$\eta_2 = K_1 d_2 t_2,$$

d'où :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}.$$

Si d_1 et d_2 sont peu différents, ce qui est le cas des collodions que nous avons comparés, on peut admettre que :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}.$$

C'est ce qui explique l'usage pratique de compter les viscosités en secondes et non en poises.

B. — Vieillissement des collodions.

La viscosité d'un collodion donné dépend de son âge, de la température à laquelle elle est mesurée, de la température à laquelle il a été soumis.

Le « mûrissement » ou « vieillissement » des collodions est un phénomène très connu dans l'industrie des vernis cellulosiques et cependant peu étudié : Sproxton en fait à peine mention dans son ouvrage classique (1) : ce mûrissement a été signalé par Piest (2) et étudié, un peu sommairement d'ailleurs, par Schwartz (3) et Nishida (4).

Schwartz a constaté que la viscosité de deux collodions (nitrocellulose, alcool camphré) augmentait pendant les quatorze jours de ses essais tandis que celle d'un collodion à 0,5 %, à 2 et 3 % de nitrocellulose et d'autres moins concentrés étaient stables.

Mac Call, en collaboration avec Masson (5), puis avec Gibson (6), a constaté que la viscosité d'un collodion à l'acétone ou au mélange d'éther et d'alcool augmente après préparation pour atteindre rapidement un maximum, ensuite elle décroît rapidement d'abord, puis de plus en plus lentement.

Bréguet (7), auquel nous devons d'intéressantes études sur l'évolution des collodions, a fort bien expliqué cet accroissement de viscosité au début de la vie du collodion. Lorsqu'on verse sur une nitrocellulose un bon solvant complet, elle commence par se gonfler presque complètement avant de se disperser, et lorsqu'on n'aperçoit plus qu'un sol homogène le gonflement des micelles est pratiquement achevé. La viscosité

(1) *Vernis et émaux cellulosiques*, traduction Tissot, Dunod, édit., 1929.
(2) *Z. für d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1910, p. 409.
(3) Traduction du *Mon. scientifique*, 1915, p. 51.
(4) *Caoutchouc et gutta-percha*, 1914, pp. 8103 et 8200.
(5) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1920, p. 819.
(6) *Ibid.*, 1920, p. 172.
(7) *Thèse Lyon*, 1924.

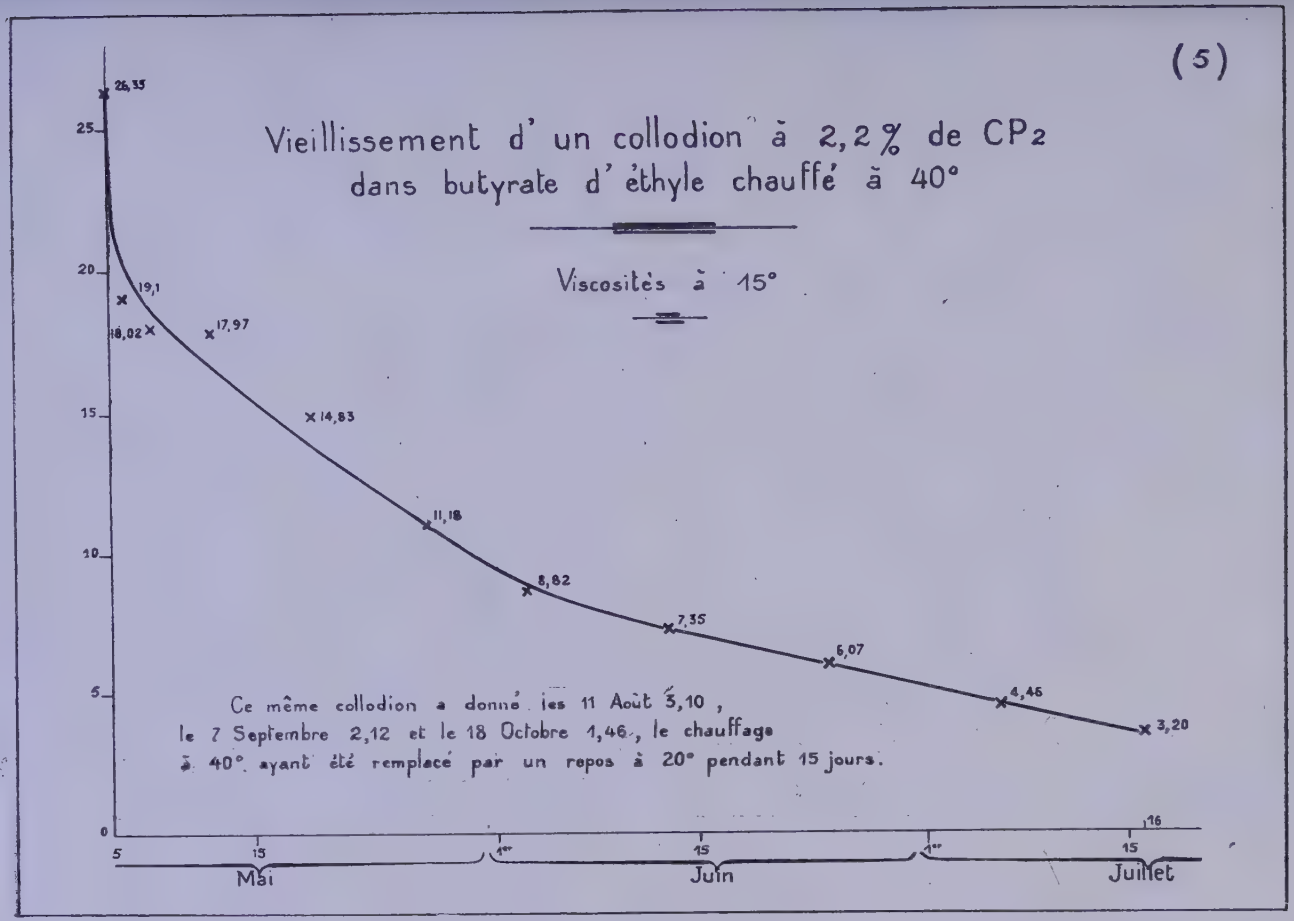
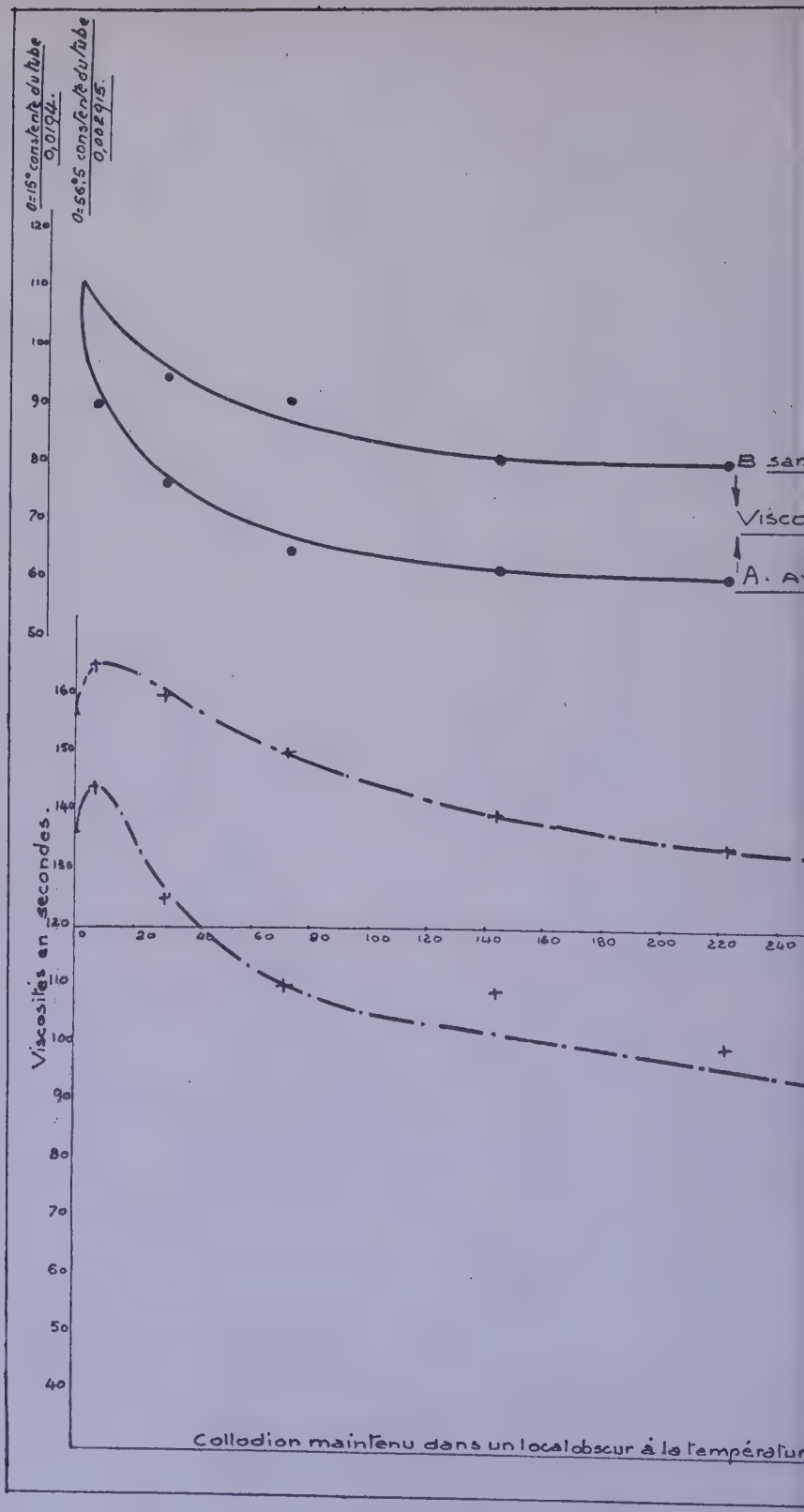

(5)
Vieillissement d' un collodion à 2,2 % de CP2
dans butyrate d' éthyle chauffé à 40°
Viscosités à 15°
26,35
19,1
18,02
17,97
14,83
11,18
8,82
7,35
6,07
4,46
3,20
Ce même collodion a donné les 11 Août 3,10 ,
le 7 Septembre 2,12 et le 18 Octobre 1,46 , le chauffage
à 40° ayant été remplacé par un repos à 20° pendant 15 jours.
25
20
15
10
5
0
5
15
1er
15
1er
15
16
Mai
Juin
Juillet

FIG. 5.


θ=15° constante du tube 0,0192.
θ=56:5 constante du tube 0,002915.
B san
Visco
A. A
Viscosités en secondes.
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
Collodion maintenu dans un local obscur à la température

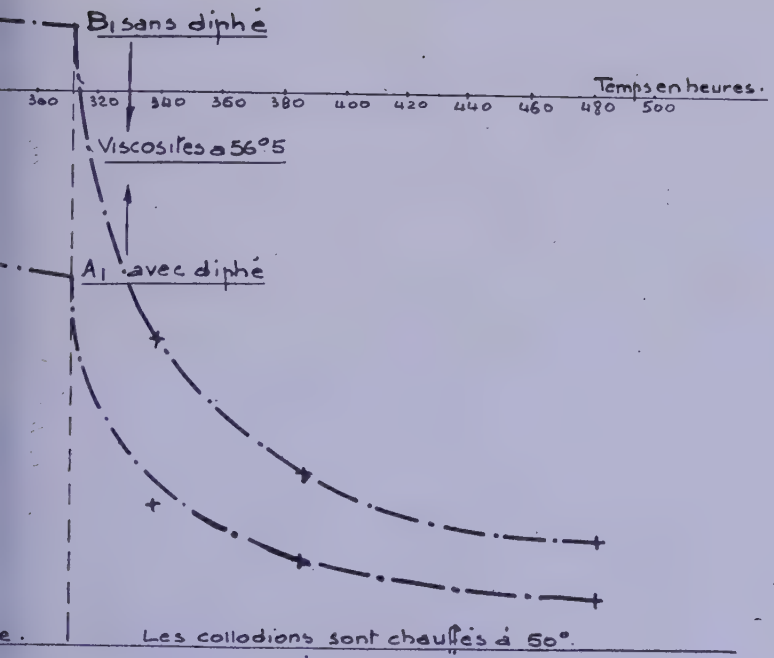
nce d'une addition de diphénylamine
vieillissement d'un collodion.

Ether acétique : 100.c.c.

CPi sec : 3.gr

5°

é



e.

Les collodions sont chauffés à 50°.

de ce collodion n'augmente pratiquement pas après la dispersion.

Au contraire, avec certaines nitrocelluloses ou avec un solvant complet, mais de composition trop rapprochée de celle du dissolvant limite (celui qui ne dissout pas toute la nitrocellulose), la dispersion s'opère avant que le gonflement du gel soit achevé. Lorsque l'œil ne distingue plus qu'une phase homogène, le gonflement des micelles continue et la viscosité augmente.

Dans les divers essais que nous avons eu l'occasion de faire sur la viscosité des collodions, nous avons rarement trouvé ce phénomène d'augmentation initiale de la viscosité ; nous l'avons rencontré, très net, dans deux essais pour lesquels nous avions accéléré la dispersion par une forte agitation mécanique et fait la mesure aussitôt que la nitrocellulose a paru dispersée ; au contraire, dans nos essais courants, nous ne faisons de mesure de viscosité que 3 h. 1/2 après mise en dissolution.

Ceci ne veut pas dire que l'augmentation initiale de viscosité n'existe pas toujours, mais qu'elle se produit toujours au début de la vie du collodion ; c'est ce qu'ont d'ailleurs constaté récemment Pascal et Grevy (1).

Nous donnons la courbe de vieillissement des collodions ci-après :

Collodion à 2 g. 2 de CP1 pour 100 cm^3 de butyrate d'éthyle chauffé à 40° (graphique 5).

Collodion à 3 grammes de CP_1, pour 100 cm^3 d'acétate d'éthyle et un collodion identique additionné de 0 g. 12 de diphénylamine par 100 cm^3 de solvant, laissé à la température ordinaire 306 heures, puis chauffé à 50° (graphique 6).

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1932, p. 726.

C. — La viscosité varie avec la température à laquelle on la mesure.

Nous donnons (fig. 7) les résultats de la mesure des viscosités à diverses températures du collodion précité au butyrate d'éthyle.

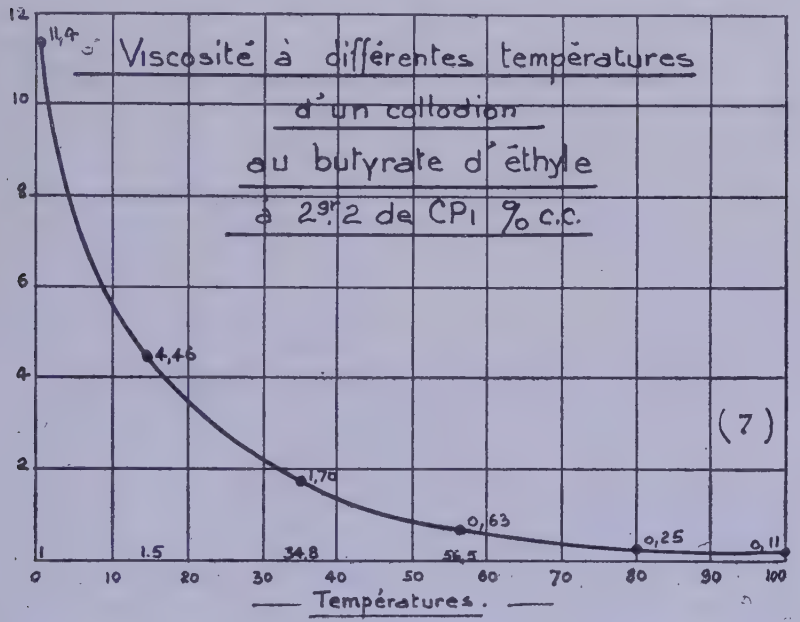


Fig. 7.

On admet en général que la viscosité d'un collodion diminue avec la température (1).

Cependant, il y a des collodions dont la viscosité augmente avec la température de la mesure ; c'est le cas des collodions formés par dissolution à froid dans un liquide qui, solvant complet à basse température, n'est plus que solvant partiel à la température ordinaire.

Par exemple, si nous mettons dans un petit ballon 1 gramme de CP1 et un mélange de 88 cm³ d'alcool éthylique absolu

(1) Bréguet, *loc. cit.*

et 12 cm³ de lactate d'éthyle, mélange qui ne peptise pas le CP¹ à la température ordinaire, et qu'on plonge le ballon dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, la nitrocellulose se disperse rapidement en donnant un liquide limpide, très mobile ; en laissant le ballon revenir à la température ordinaire, le liquide devient opalescent, puis un peu trouble, et augmente de viscosité de façon visible ; il n'y a pas coagulation.

Un autre exemple signalé par Zegwari (¹) est facile à reproduire : on forme à la température ordinaire un collodion avec 1 gramme de CP², 42 cm³ d'acétate d'amyle, 58 cm³ de benzine ; en chauffant le collodion au bain-marie, on constate que vers 40° il devient plus fluide ; vers 60°, il est très fluide, puis s'épaissit, devient opalescent, et, suivant les essais, on constate une prise en masse ou l'apparition de gros grumeaux.

D. — La viscosité varie avec la température à laquelle le collodion a été soumis.

Pour les divers collodions que nous avons étudiés, la viscosité baisse quand le collodion vieillit, mais cette baisse est d'autant plus rapide que le collodion est maintenu à température plus élevée.

D'autre part, la viscosité limite à une température donnée est d'autant plus basse que la température à laquelle a été maintenu le collodion est plus élevée.

Ceci est illustré par les courbes de la figure 6 qui représente le vieillissement à la température ordinaire de deux collodions suivi d'un second vieillissement à 50°.

Il résulte de ces observations que, contrairement à ce qu'indiquent Schwartz (²) et Durrans (³), la variation de la

---

(1) 1924, d'après Drinberg, *Journ. Chim. Appl. Russe*, 1931, p. 87, traduction du Service des poudres.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Solvants*, traduction Bibard, 1933, Béranger, édit.

viscosité avec la température ou avec le temps ne peut être un phénomène réversible : tout chauffage modifie de façon durable la viscosité d'un collodion comme la modifierait d'ailleurs le chauffage de la nitrocellulose (1) non dispersée ; cette variation de viscosité par le chauffage peut être mise en évidence lorsqu'on mesure la viscosité à température élevée dans un appareil permettant de répéter facilement la mesure.

Avec le collodion du graphique 7, nous avons, en mesurant la viscosité à 80, puis à 100°, trouvé à chaque température des temps d'écoulement diminuant régulièrement d'une mesure à l'autre au cours d'une série de cinq mesures séparées par quelques minutes d'intervalle.

Les auteurs qui ont cru observer cette réversibilité ont vraisemblablement opéré sur des collodions déjà mûris et aussi fait leurs diverses mesures à des températures assez basses et assez rapidement, de sorte que la baisse de viscosité entre deux mesures due à l'action du temps et du chauffage était masquée par l'imprécision de la mesure.

Pour les motifs précités, il est assez vraisemblable que c'est à tort que Hess et Rabinovitsch (2) ont considéré comme réversibles les propriétés relatives à la viscosité des collodions acétoniques d'acétate de cellulose.

E. — **Variation de la viscosité sous l'influence de la lumière.**

La viscosité d'un collodion diminue sous l'action des rayons ultra-violets : Fric (3) a signalé qu'une solution acétonique de poudre sans fumée (c'est-à-dire de nitrocelluloses) diminue de viscosité sous l'action du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure.

---

(1) Fric, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1912, p. 31.
(2) *Berichte*, 65, 1932, p. 1407.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1921, p. 82.

L'action de la lumière solaire directe ou de la lumière diffuse est moins nette.

Mac Donald (1), qui a signalé une baisse de la viscosité d'un collodion à l'acétone sous l'action de la lumière diffuse, paraît avoir attribué à cette action des effets dus au vieillissement du collodion.

D'ailleurs Schwartz (2) déclare n'avoir pu reproduire ces essais.

Bréguet (3) a répété sur les collodions à l'acétone les essais de Fric ; il a confirmé les résultats de cet auteur ; il a découvert la propriété qu'ont certaines substances (rhodamine, aminoazobenzène) de ralentir cette baisse de viscosité ; ces mêmes substances n'ont aucun effet sur la baisse de viscosité par action de la chaleur.

Nous avons repris les essais de Mac Donald avec un collodion acétonique dont trois échantillons identiques : l'un était conservé dans une chambre noire, l'autre à la lumière diffuse, le troisième était exposé au soleil dans toute la mesure du possible ; nous avons trouvé pour ces trois collodions les mêmes viscosités après un premier vieillissement et trois nouvelles viscosités égales après un nouveau vieillissement.

F. — La viscosité varie avec la concentration.

Pour un même solvant et une même nitrocellulose, la viscosité varie :

1° *avec la concentration ;*

2° *par l'addition de petites quantités de matières étrangères.*

La viscosité d'un collodion croît bien plus vite que la concentration.

La formule d'Einstein (4) :

$$\eta = \eta_0(1 \times 2{,}5\,\varphi)$$

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 1911, p. 785.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*
(4) 1906, cité par Hatschek, *loc. cit.*

dans laquelle φ représente le volume total de la phase dispersée et qui entraîne que la viscosité est une fonction linéaire de la concentration, ne s'applique qu'aux suspensions et non aux émulsions comme les collodions.

Baker (1) a donné la formule :

$$\eta = \eta_0(1 + ac)^k,$$

η étant la viscosité du collodion, η_0 celle du solvant, c la concentration, a et k des constantes dépendant à la fois du solvant et de la nitrocellulose.

Duclaux et Mme Wollmann (2) admettent la formule :

$$\eta = \eta_0 \times 10^k,$$

k étant une constante indépendante de la concentration et du solvant et qu'ils appellent « viscosité spécifique » de la nitrocellulose.

Dans les tableaux ci-après et le graphique 8, nous donnons quelques mesures que nous avons faites à 15° et dans la vapeur d'acétone (56°) sur deux collodions au butyrate d'éthyle ; sur le même graphique nous avons reporté des résultats donnés par Drinberg (3).

Ce sont les valeurs du produit *at* qui ont été portées sur le graphique de nos essais ; étant donnée la faible différence des densités des collodions essayés, on peut admettre que ces nombres sont proportionnels aux viscosités.

L'influence sur la viscosité d'un collodion de l'addition de petites quantités de substances étrangères paraît avoir été signalée pour la première fois par Masson et Mac Call (4), qui observèrent que l'addition de traces d'eau à un collodion acétonique en abaisse sensiblement la viscosité ; si d'ailleurs

---

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1653.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1920, p. 414.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Journ. of. the Chem. Soc.*, 1920, p. 172.

Viscosités des collodions dans le butyrate d'éthyle organico.

CP_1 Lot 50-1931 A*e* — CP_2 Lot 16-1932 A*e*

1° *Viscosité à* 15°.

CP % c/c de solvant	Durée de l'écoulement *t*	Coefficient du tube *a*	Valeur du produit *a t*	Densité à 15°	Viscosité absolue	Durée de l'écoulement *t*	Coefficient du tube *a*	Valeur du produit *a t*	Densité à 15°	Viscosité absolue
0 g. 2	1' 37'' 1/5 1' 37'' 3/5 1' 37'' 1/5	0,000203	0,0197	894	0,0176	1'19'' 1' 18'' 4/5 1' 19''	0,000203	0,016	893	0,014
0,5	1' 37'' 1' 37'' 2/5 1' 37'' 1/5	0,000670	0,0651	897	0,0581	1' 6'' 1' 6'' 2/5 1' 6'' 2/5	0,000670	0,044	893	0,040
0,8	1' 46'' 2/5 1' 46'' 2/5 1' 46'' 2/5	0,00159	0,169	897	0,161	1' 5'' 1' 5'' 1' 5''	0,00159	0,103	895	0,092
1,1	2' 22'' 1/5 2' 22'' 3/5 2' 22' 1/5	0,002915	0,414	899	0,372	1' 26'' 3/5 1' 26'' 2/5 1' 26'' 3/5	0,002915	0,25	896	0,225
1,4	5' 42'' 5' 40'' 5' 39'' 3/5	0,002915	0,991	899,5	0,891	2' 47'' 3/5 2' 47'' 4/5 2' 47'' 4/5	0,002915	0,49	896,5	0,44
1,7	1' 35 1' 35'' 1' 34'' 3/5	0,02125	2,018	901	1,818	5' 43'' 5' 44''	0,00226	0,78	897	0,70
Viscosité du butyrate d'éthyle.	38'' 2/5 38'' 3/5 38'' 4/5	0,000203	0,0078	885,5	0,0069					

2° *Viscosité à* 56° (vapeurs d'acétone bouillant).

CP % c/c de solvant	Durée de l'écoulement *t*	Coefficient du tube *a*	Valeur du produit *a t*	Densité à 15°	Viscosité absolue	Durée de l'écoulement *t*	Coefficient du tube *a*	Valeur du produit *a t*	Densité à 15°	Viscosité absolue
0,200	57'' 2/5 56'' 2/5 56''	0,000181	0,0102	894	0,09	52'' 3/5 51'' 50'' 4/5	0,000181	0,009	893	0,008
0,500	1' 59'' 4/5 1' 59'' 1' 58'' 3/5	0,000203	0,024	897 E	0,022	1' 40'' 1' 39'' 3/5 1' 39''	0,000203	0,020	893	0,018
0,800	1' 18'' 1/5 1' 17'' 1' 16'' 4/5	0,00670	0,051	897	0,046	59'' 3/5 59'' 2/5 59'' 1/5	0,000670	0,040	895	0,035
1,100	1' 2'' 3/5 1' 2'' 2/5 1' 2''	0,00159	0,10	899	0,090	1' 56'' 1' 55'' 3/5 1' 55'' 3/5	0,000670	0,077	895,5	0,070
1,400	2' 1'' 2' 2' 59'' 2/5	0,00159	0,19	899,5	0,17	1' 26'' 2/5 1' 26'' 4/5 1' 26'' 2/5	0,00159	0,14	896,5	0,122
1,700	1' 52'' 2/5 1' 52'' 1/5 1' 52''	0,002915	0,33	901	0,29	1' 6'' 4/5 1' 6'' 3/5 1' 6'' 4/5	0,002915	0,19	897	0,170
Viscosité du butyrate d'éthyle.	30'' 1/5 30'' 30''	0,000181	0,0054	885,5	0,0048					

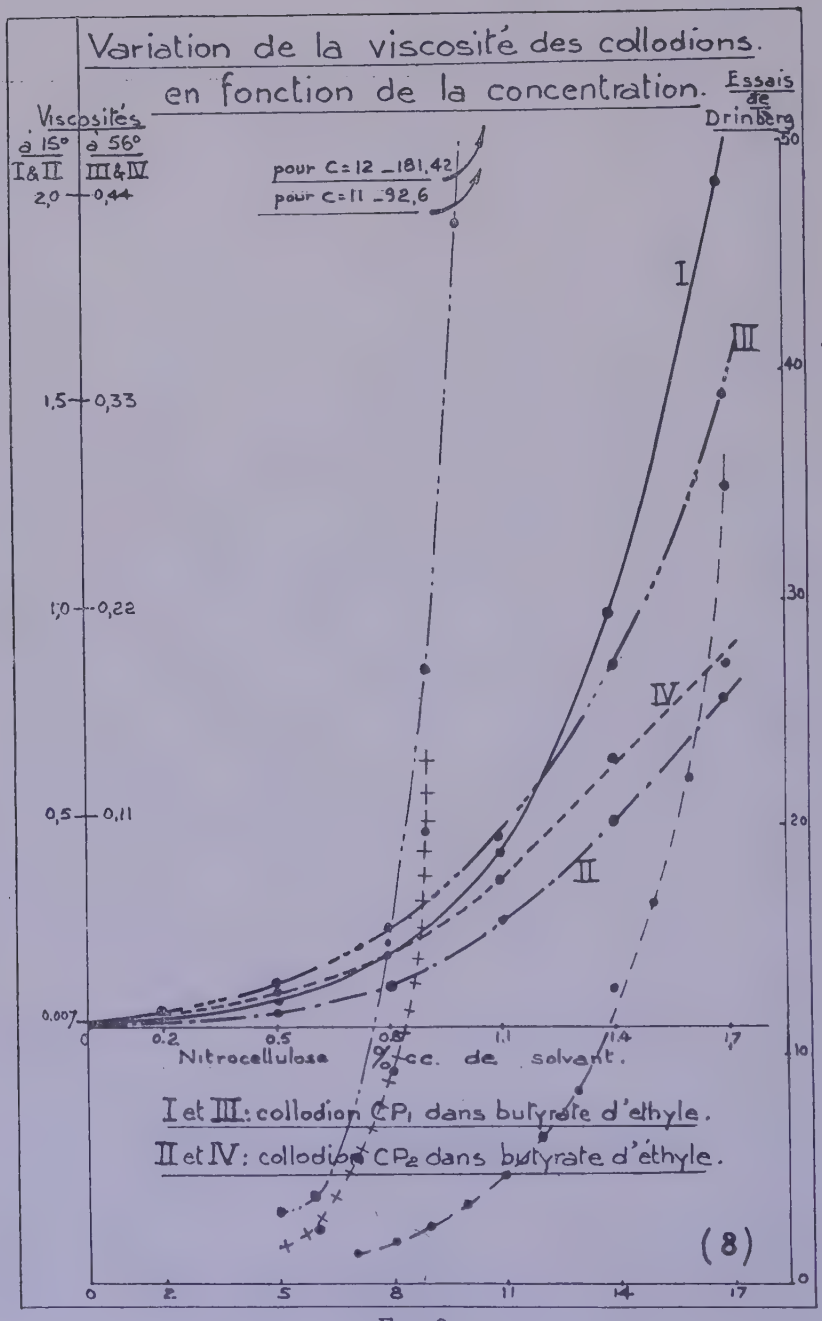

Variation de la viscosité des collodions.
en fonction de la concentration.
Essais de Drinberg
Viscosités
à 15° I&II
à 56° III&IV
2,0 — 0,44
1,5 — 0,33
1,0 — 0,22
0,5 — 0,11
0,007
pour C=12 — 181,42
pour C=11 — 92,6
I
II
III
IV
50
40
30
20
10
0
0 0,2 0,5 0,8 1,1 1,4 1,7
0 2 5 8 11 14 17
Nitrocellulose % cc. de solvant.
I et III: collodion CP1 dans butyrate d'ethyle.
II et IV: collodion CP2 dans butyrate d'éthyle.
(8)

FIG. 8.

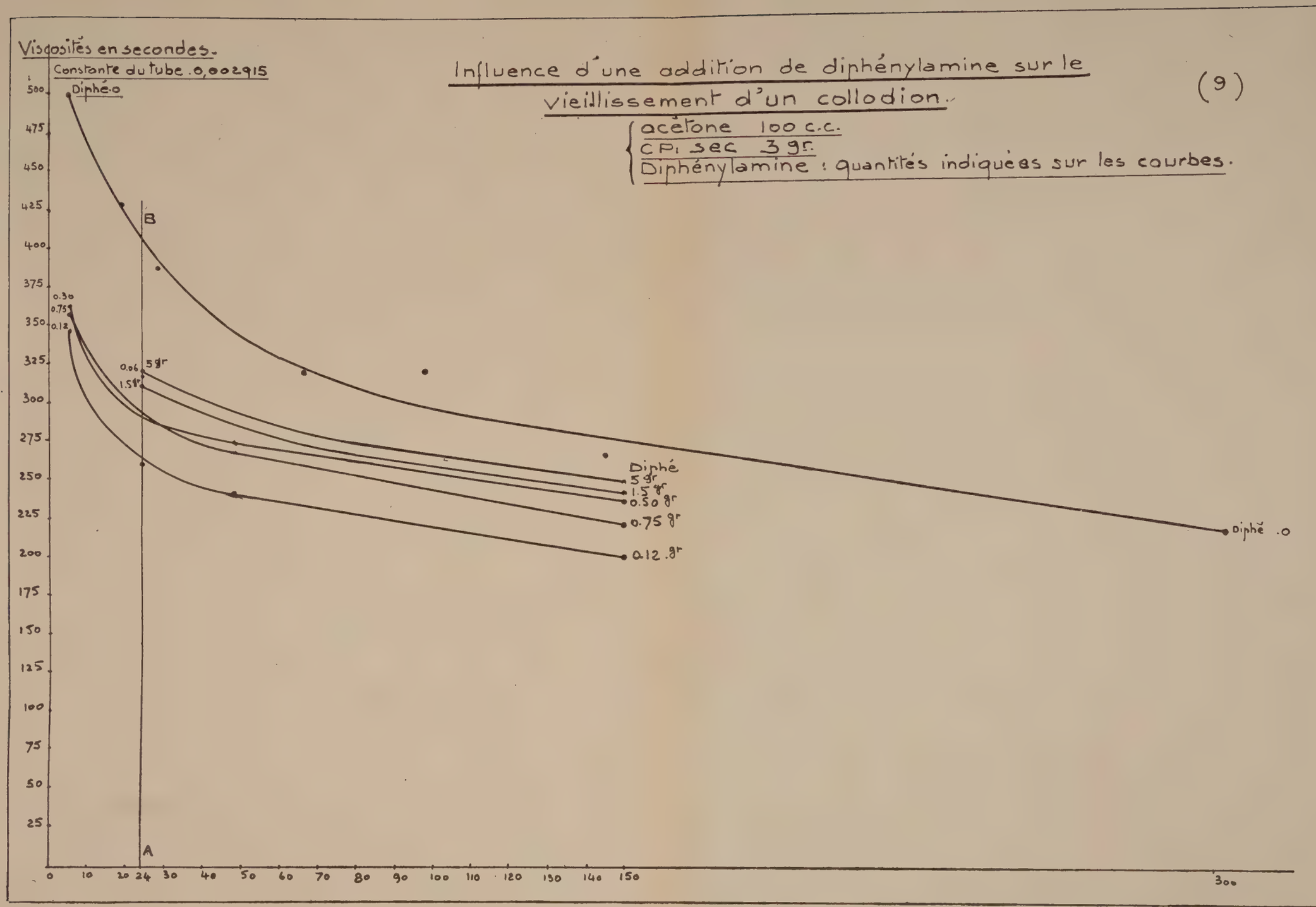

Viscosités en secondes.
Constante du tube .0,002915
Influence d'une addition de diphénylamine sur le vieillissement d'un collodion.
(9)
acétone 100 c.c.
CPi sec 3 gr.
Diphénylamine : quantités indiquées sur les courbes.
Diphé-0
B
A
0.30
0.75
0.12
0.06
5 gr
1.5 gr
Diphé 5 gr
1.5 gr
0.50 gr
0.75 gr
0.12 gr
Diphé .0
500
475
450
425
400
375
350
325
300
275
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
10
20
24
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
300

FIG. 9.

on continue l'addition d'eau, la viscosité décroît, passe par un minimum et croît ensuite jusqu'à une valeur d'ailleurs pas très élevée immédiatement après laquelle la floculation se produit, c'est-à-dire qu'il se sépare du solvant une nitrocellulose fortement gélatinisée par ce solvant.

Atsuki (1) a constaté la baisse par addition d'eau de la viscosité des collodions de nitrocellulose dans diverses solutions de camphre dans l'alcool ; on arrive à la floculation après addition d'une quantité d'eau d'autant plus grande que le dissolvant est plus riche en camphre.

Enfin, on peut rattacher à cette question la baisse de viscosité par addition de camphre des collodions dans les solutions alcooliques de camphre relativement peu riches en camphre.

Bréguet (2) a signalé des baisses de viscosité remarquables produites par de faibles additions de vert malachite, de rhodamine, d'ammoniac ; par exemple, il a constaté que la viscosité en secondes d'un collodion acétonique s'abaisse de 318 à 217 par addition d'un poids de rhodamine représentant 3 % du poids de la nitrocellulose.

Bréguet a aussi abaissé de 115 à 21 la viscosité en secondes d'un collodion acétonique par addition de NH^3, mais cette base étant ajoutée en solution aqueuse, on est ici en présence du double effet de la base et de l'eau.

Drinberg (3) a signalé l'influence considérable d'une addition de 1 gramme d'acétate de soude à 100 cm^3 d'un collodion à 8 % de nitrocellulose ; la viscosité spécifique baisse immédiatement de moitié et tombe, après quarante-cinq jours, à 5 % de sa valeur initiale.

Dans des essais non publiés (4), nous avons constaté les abaissements notables de viscosité produits par l'addition de diphénylamine à divers collodions.

---

(1) *Revue générale des colloïdes*, 1924, p. 114 (texte cité par Bréguet, non consulté).

(2) *Loc. cit.*

(3) *Journ. Chim. Appl. Russe*, 1931, p. 293, traduction du Service des poudres.

(4) Note du Service des poudres, 1932, en collaboration avec Jourdin.

Le graphique 6 montre les vieillissements comparés de deux portions d'un même collodion (C P et acétate d'éthyle), dont l'une a été additionnée de diphénylamine.

Sur le graphique 9, nous avons indiqué l'influence de l'addition de divers pourcentages de diphénylamine sur

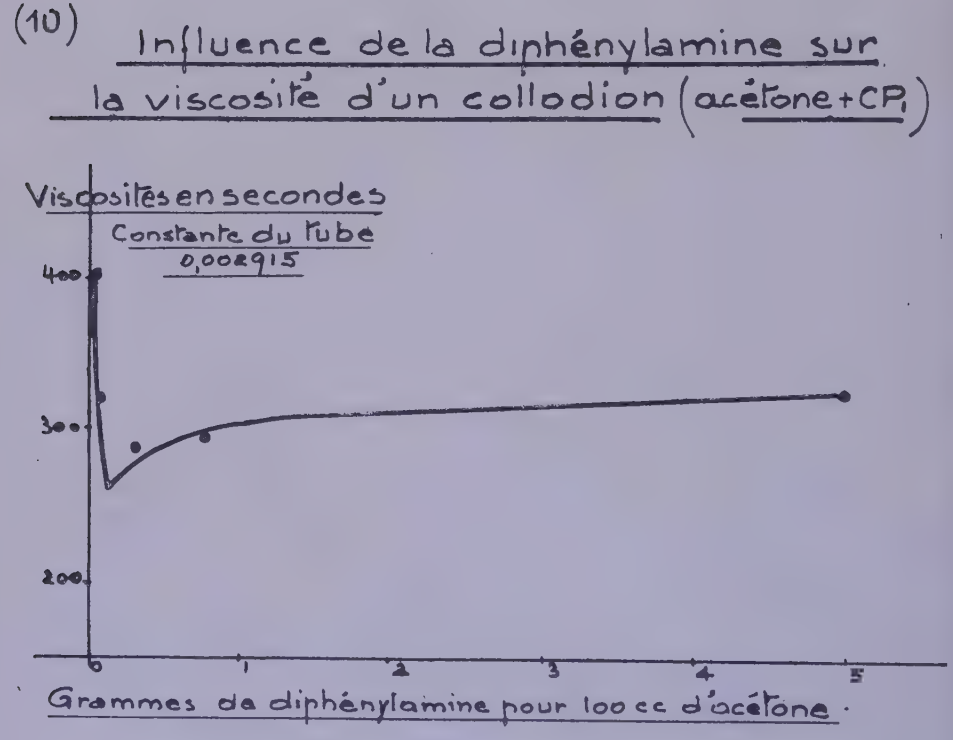


Fig. 10.

le vieillissement d'un collodion (3 grammes de C P 1 dans 100 cm³ d'acétone).

De ce graphique, on déduit le graphique 10, qui indique la variation de la viscosité du même collodion, mesurée 24 heures après mise en dissolution, en fonction de la quantité de diphénylamine ajoutée ; on voit qu'en ajoutant des taux croissants de diphénylamine, la viscosité baisse fortement pour se relever ensuite lentement.

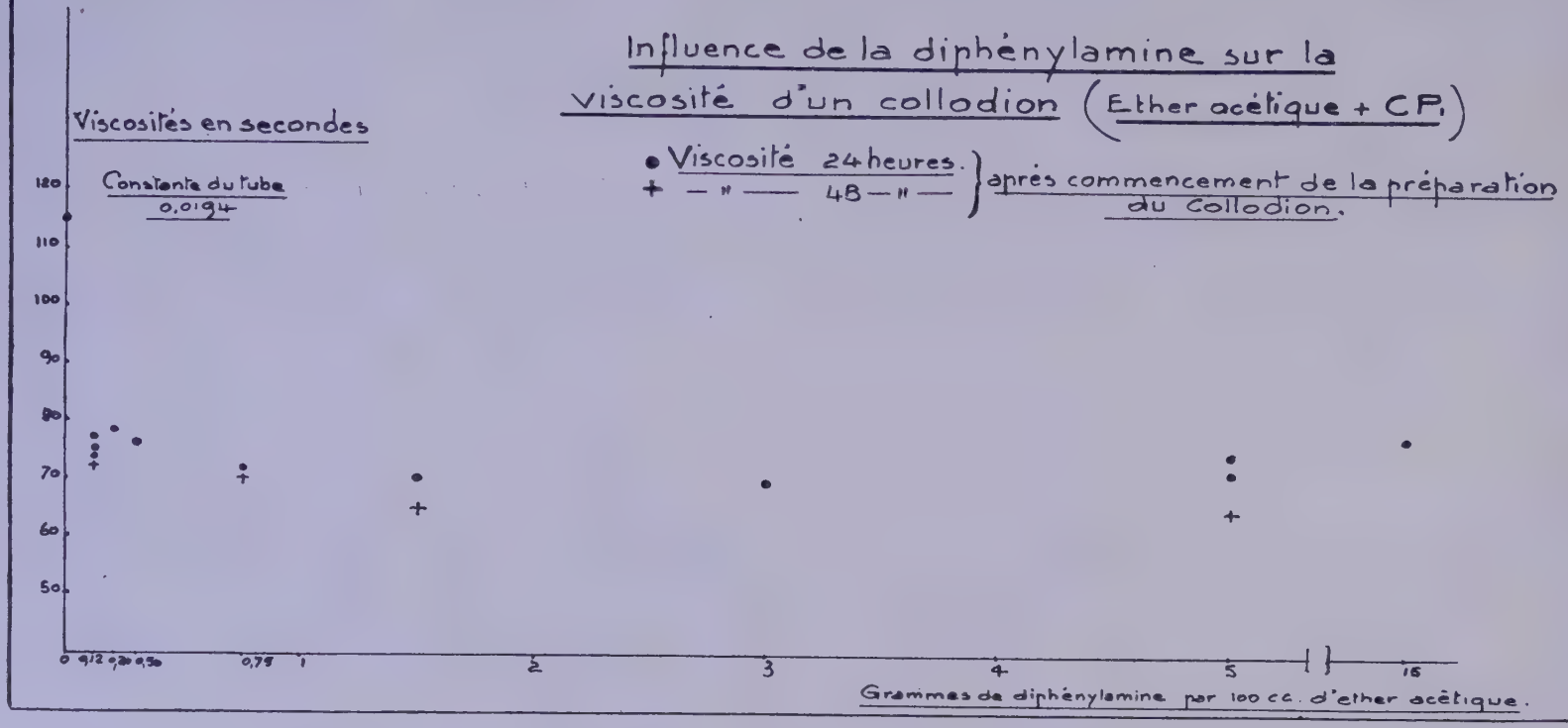

Influence de la diphénylamine sur la viscosité d'un collodion (Ether acétique + CP.)
Viscosités en secondes
Constante du tube 0,0194
• Viscosité 24 heures.
+ — " — 48 — " —
après commencement de la préparation du collodion.
120
110
100
90
80
70
60
50
0
0,12
0,25
0,50
0,75
1
2
3
4
5
15
Grammes de diphénylamine par 100 cc. d'ether acétique.

FIG. 11.

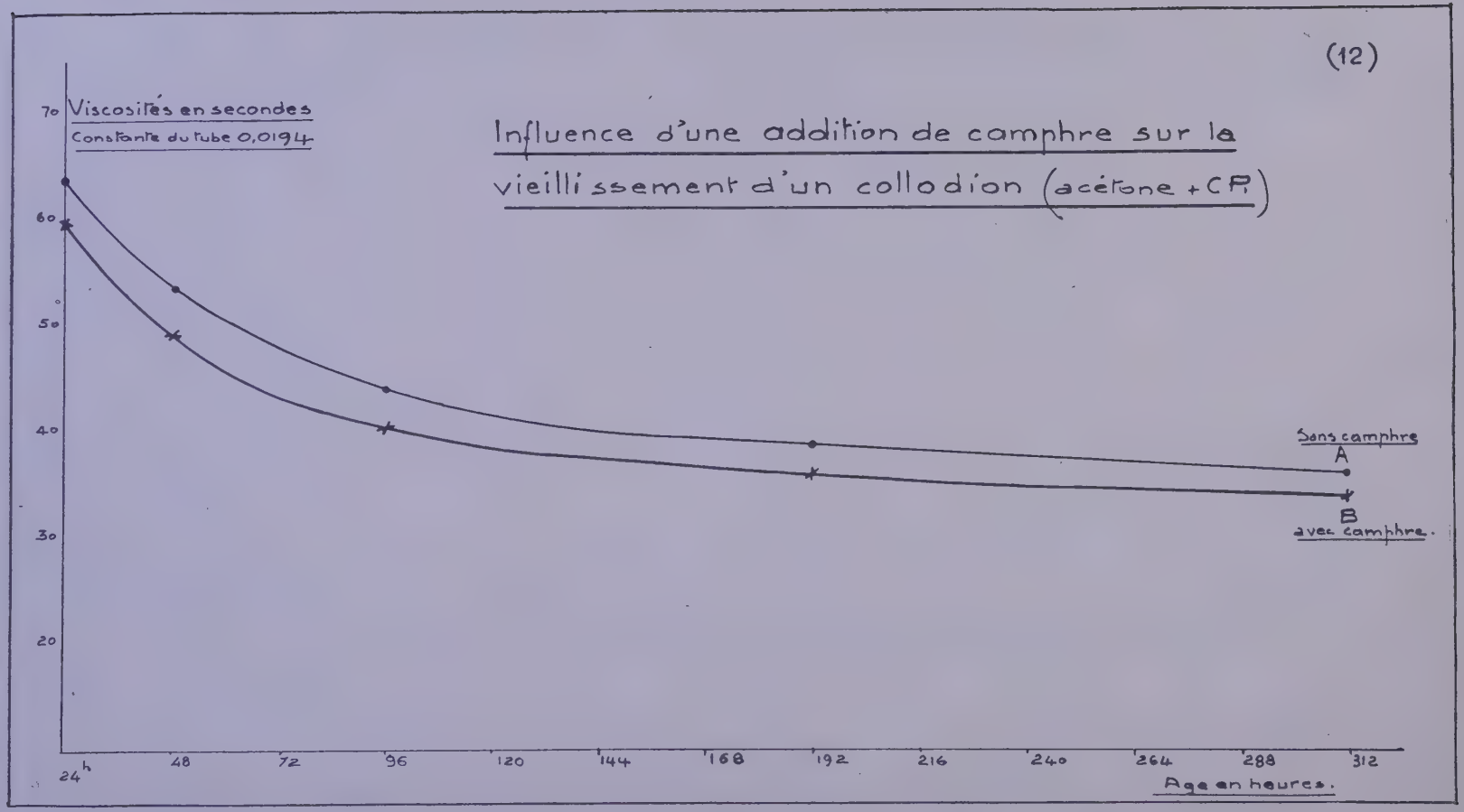
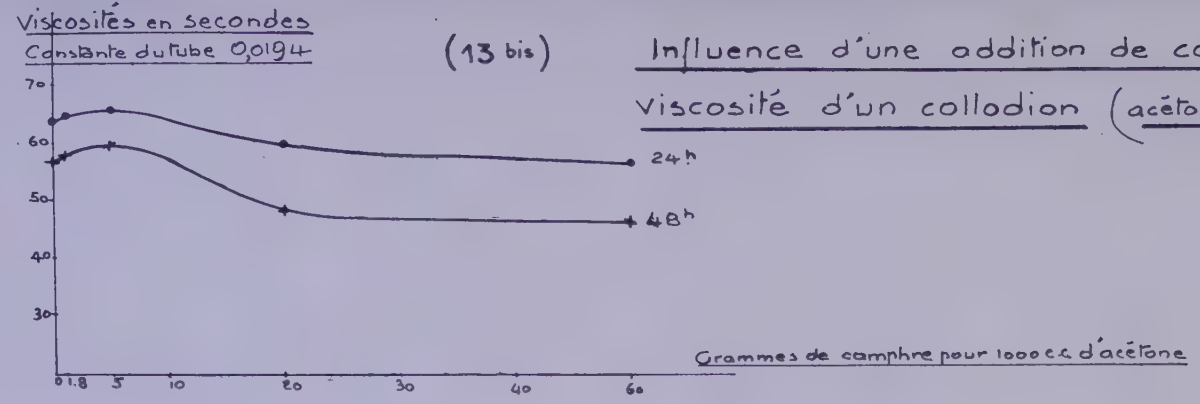

Viscosités en secondes
Constante du tube 0,0194
Influence d'une addition de camphre sur la vieillissement d'un collodion (acétone + CP)
70
60
50
40
30
20
24h
48
72
96
120
144
168
192
216
240
264
288
312
Age en heures.
Sans camphre
A
B
avec camphre.

FIG. 12.



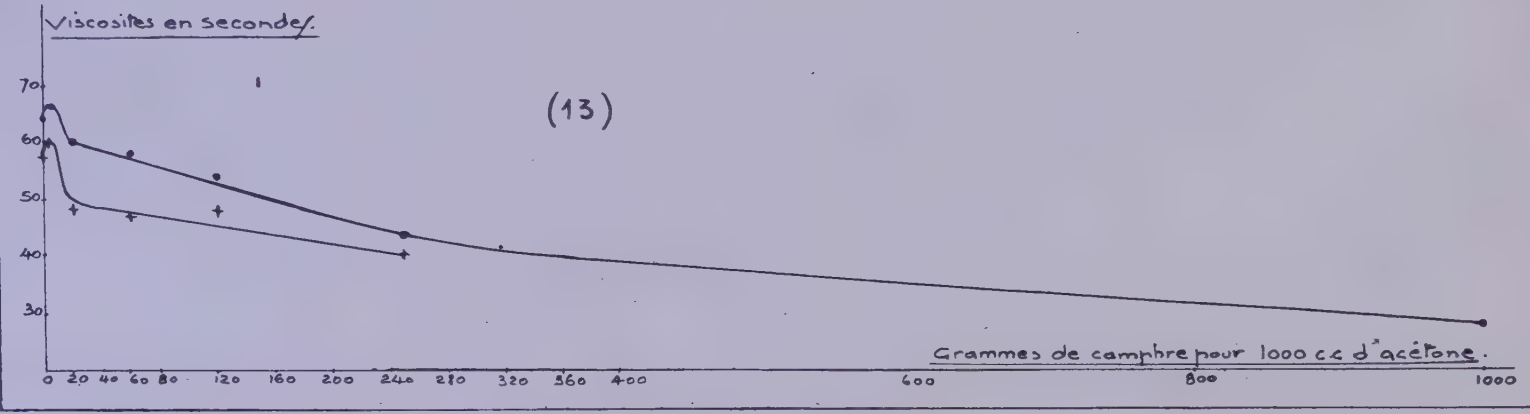


FIG. 13 et 13 *bis*.

Sur la figure 11, nous avons porté les résultats de mesures analogues relatives à un collodion de C P 1 dans l'acétate d'éthyle ; la baisse de viscosité par addition de diphénylamine est ici aussi très nette.

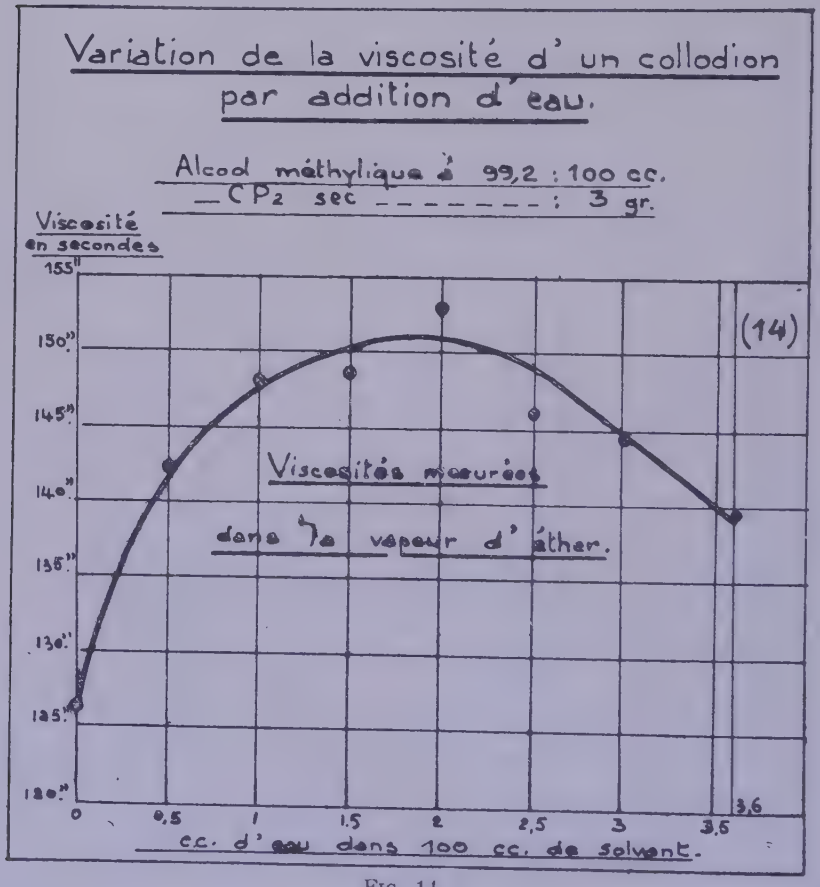


Fig. 14.

Les graphiques 12 et 13 montrent l'influence sur le vieillissement d'un collodion d'une addition de camphre et sur la viscosité d'un collodion de l'addition de quantités croissantes de camphre.

Le graphique 13 *bis* n'est qu'une fraction du graphique 13 reproduite à grande échelle.

Le graphique comporte deux courbes qui marquent les

viscosités des collodions à l'âge de 24 heures et à l'âge de 48 heures ; on voit que l'addition d'une petite quantité de camphre produit une augmentation de la viscosité, puis celle-ci décroît continuellement, ce qui n'est pas pour surprendre.

Nous donnons sur le graphique 14 les variations de viscosités produites par de faibles additions d'eau à un collodion de CP^2 dans l'alcool méthylique ; ces viscosités sont mesurées jusqu'au dissolvant contenant 3,6 % d'eau ; quelques gouttes d'eau ajoutées à ce collodion-limite déterminent la précipitation.

On constate donc ici, par l'addition de non-solvant, une augmentation de viscosité, puis, peu avant la précipitation, une baisse de viscosité.

Bréguet (1) a trouvé des courbes analogues pour l'action du benzène sur diverses solutions acétoniques d'une même nitrocellulose.

Pascal et Grévy (2) ont étudié à nouveau l'action sur la viscosité des collodions de l'ammoniac, d'amines grasses et de l'aniline ; ils ont observé des baisses de viscosité avec toute ces bases, sauf avec l'ammoniaque ; avec cette dernière, la viscosité commence par croître fortement, puis décroît pour revenir plus ou moins vite (dans un cas, 8 jours) à la viscosité du collodion de départ.

La baisse de viscosité par addition d'aniline a été également signalée en 1932 par Le Paire (3).

G. — La viscosité varie avec le solvant et avec la nitrocellulose.

La variation de la viscosité quand on passe d'un solvant à un autre est un fait d'expérience courante.

La viscosité des collodions de concentration donnée d'une

(1) *Loc. cit.*, p. 89.
(2) *Loc. cit.*
(3) Document du Service des poudres.

même nitrocellulose dans divers solvants ne suit nullement la viscosité des solvants ; Mardles (1) a établi que les viscosités des collodions formés par une nitrocellulose dans les mélanges d'alcool et d'éther varient comme l'indice de solubilité de cette nitrocellulose dans ces mélanges, cet indice étant défini par le nombre minimum de centimètres cubes d'un non-dissolvant miscible au mélange qui suffit pour produire la précipitation d'un collodion de concentration fixe, à une température fixe. Mardles en conclut que le meilleur dissolvant sera celui qui donne le collodion le moins visqueux.

Gibson et Mac Call (2) ont étudié la viscosité des collodions formés par une nitrocellulose à 12,2 d'azote dans divers mélanges d'éther et d'alcool.

Leurs conclusions sont voisines de celles de Mardles : minimum de viscosité des collodions pour le rapport $\frac{\text{éther}}{\text{alcool}} = \frac{55}{45}$, mais ils ont signalé une constatation que nous n'avons pu reproduire : les collodions que l'on peut faire avec des mélanges très riches en alcool ou en éther augmenteraient de viscosité par vieillissement et se prendraient en gelée.

Schwartz (3) signale que parmi les diverses solutions de camphre dans l'alcool qui dissolvent la nitrocellulose pour celluloïd, la viscosité décroît lorsque la teneur en camphre croît.

Nishida (4) a trouvé des résultats en opposition avec ceux de Schwartz.

Atsuki (5) a repris les essais de Schwartz ; il semble résulter de la comparaison des essais de ces deux chercheurs que les viscosités des collodions formés par une même nitrocellulose avec diverses solutions de camphre dans l'alcool présentent

---

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1924, p. 2244.
(2) *Loc. cit.*
(3) Traduction *Moniteur scient.*, 1915, p. 49.
(4) Kunststoffe, 2914, p. 81 (texte cité par Bréguet, non consulté).
(5) *Loc. cit.*

bien une valeur minima, mais que ce minimum dépend d'une part de la nitrocellulose, d'autre part de la concentration du collodion.

Nous avons vu plus haut que l'addition d'eau à un collodion de CP_2 dans l'alcool méthylique produisait successivement : 1° une augmentation de viscosité ; 2° une baisse de viscosité ; 3° la précipitation.

Nous nous sommes demandé si ce phénomène n'était pas général, c'est-à-dire si, peu avant le point de précipitation d'un collodion par un non-solvant ou un solvant partiel, il n'y a pas toujours un maximum de viscosité.

Nous avons fait nos essais non pas en ajoutant le non-solvant au collodion, mais en déterminant par une expérience préliminaire le mélange limite (solvant et non-solvant), c'est-à-dire celui qui se trouble fortement et dépose par une addition minime du non-solvant ; puis nous préparions une série de collodions de même teneur en nitrocellulose et avec divers mélanges un peu plus pauvres en non-solvant que le mélange limite.

Voici quelques résultats :

Avec des collodions de CP_2 à 3 %, nous avons obtenu :

Acétone	Eau	Viscosité
94,5	5,5	131 secondes
93,5	6,5	135 secondes
92,5	7,5	148 secondes
91,5	8,5	152 secondes
90,5	9,5	113 secondes

Quelques gouttes d'eau précipitent ce dernier collodion.

Avec des collodions à 2,5 % de CP_1, nous trouvons :

Acétone	Ether à 65	Viscosité
20	80	12 m. 23 s.
19	81	14 m. 3 s.
18	82	18 m. 29 s.
17	83	8 m. 30 s.

l'addition d'un peu d'éther à ce dernier collodion précipite la nitrocellulose.

Avec des collodions à 3 % de CP_2, nous obtenons :

Acétone	Ether à 65	Viscosité
22	78	7 m. 2 s.
21	79	8 m. 12 s.
20	80	9 m. 25 s.
19	81	8 m. 50 s.
18	82	7 m. 35 s.
17	83	2 m. 54 s.

Voici enfin des résultats qui concernent un collodion à 3 % de CP_1 dans l'acétone.

Alcool méthylique 925 + eau 75		Acétone	Viscosité
Première série. . .	45	55	58 s. 3/5
	46	54	60 s.
	47	53	60 s. 1/5
	48	52	57 s. 3/5
Deuxième série. .	47	53	60 s. 3/5
	47,5	52,5	59 s.
	48,1	52	49 s. 4/5

Il semble résulter de ces essais que la baisse de viscosité du collodion un peu avant la précipitation est un fait assez général.

H. — La viscosité varie avec la nitrocellulose.

Si l'on fabrique des nitrocelluloses à taux d'azote croissant en ne faisant varier qu'un élément de la nitration (par exemple en conservant un rapport invariable : $\frac{SO^4H^2}{NO^3H}$, et faisant varier la température (1) de 10 à 40°), la viscosité des collodions croît avec le taux d'azote.

Cette réserve faite, la viscosité n'est nullement fonction du taux d'azote : on peut, par exemple, préparer un CP_1 et un CP_2 de même teneur en azote dont les viscosités seront dans le rapport 1 à 4 ; de même, par dénitration partielle en autoclave d'un CA_4 on peut obtenir un CA_4FV à même taux d'azote qu'un CA_4 pour celluloïd et à viscosité dix fois plus faible.

La viscosité varie suivant les traitements qu'a subis la cellulose avant la nitration, au cours de celle-ci, après celle-ci.

La cellulose destinée à être nitrée est toujours blanchie (traitement d'abord par un alcali sous pression de vapeur, chlorage, acidification, lavage) ; si ce traitement est énergique, on obtient des celluloses donnant des collodions de faible viscosité, soit dans l'acétone (2), soit dans l'alcool camphré (Atsuki).

Cette même question a été étudiée par Punter (3), qui a recherché surtout l'influence de l'ébullition avec la soude caustique.

Une étude analogue a été faite par Leysieffer (4).

---

(1) Piest, *Z. f. d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1910, p. 407.
(2) Berl et Klaye, *Z. f. d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1907, p. 381.
(3) *Journ. of the Soc. Chem. Industry*, 1920, p. 333.
(4) *Kolloïdchemie Beih.*, 1918, 19, p. 333 (texte cité par Bréguet, non consulté).

De Chardonnet a signalé que le chauffage du coton à 100° dans un gaz inerte permettait d'obtenir des nitrocelluloses donnant dans le mélange d'éther et d'alcool des collodions de faible viscosité.

La nitrocellulose obtenue par la nitration d'une cellulose donnée dans un bain nitrant déterminé donne des collodions d'autant moins visqueux que la durée de la nitration est plus grande (1).

Schwartz (2) a démontré que la diminution de la viscosité au cours de la nitration ne se produit qu'à partir du temps minimum nécessaire pour que le produit de la nitration soit un produit homogène.

Une application pratique de l'influence de la température de nitration sur la viscosité se rencontre dans la fabrication française de la nitrocellulose CA_2 pour dynamite-gomme, qui doit être très visqueuse et que la Poudrerie du Moulin-Blanc ne fabrique jamais en été pour éviter d'avoir recours à un refroidissement artificiel des bains.

Les traitements de stabilisation de la nitrocellulose diminuent la viscosité de ses collodions : c'est un fait d'expérience pratique de poudrerie (3).

Lorsqu'on a besoin de nitrocelluloses de viscosité inférieure à celle qui correspond à une stabilité satisfaisante, il faut faire subir à la nitrocellulose des lavages à chaud supplémentaires : à la Poudrerie du Moulin-Blanc, on obtient l'abaissement de viscosité de CA_4 par un seul lavage à 100°, suivant les lavages de stabilisation ; ce lavage s'est d'abord fait avec de l'eau chargée de 0,5 % d'acide chlorhydrique et se fait maintenant avec de l'eau à 0,5 % d'acide sulfurique ; on obtient les mêmes résultats en traitant le CA_4 stabilisé par l'eau chaude dans un autoclave sous une pression de 3 kilos effectifs : une durée de chauffage de cinq heures suffit

(1) Lunge, *Z. für ange wandte Ch.*, 1906, p. 2051.
(2) *Moniteur scient.*, 1915, p. 49 (traduction).
(3) Bony et Lacape, *Fabrication des nitrocelluloses*, p. 565.

pour obtenir les nitrocelluloses les plus fluides pour vernis au pistolet.

Une usine américaine produit cet abaissement en faisant circuler la bouillie aqueuse de nitrocellulose dans un tube de plusieurs kilomètres entouré par un second tube parcouru par la vapeur.

I. — La viscosité varie avec les traitements physiques subis par la nitrocellulose.

Mosenthal (1) a indiqué qu'une nitrocellulose précipitée de sa solution, puis dissoute à nouveau, donne un collodion plus fluide que le premier. Il considère cette diminution de viscosité comme une simplification de l'édifice moléculaire susceptible de permettre une détermination plus facile du poids moléculaire. Ce chercheur ne donne aucun exemple numérique de cette baisse de viscosité.

Nous avons précisé dans quelques essais l'importance de ce phénomène.

1° Nous avons préparé un collodion à 3 grammes de CP_2 pour 100 cm^3 d'éther à 56° B.

Une addition convenable d'eau à ce collodion a permis d'obtenir un précipité pulvérulent ; une partie de cette nitrocellulose a été conservée pour une mesure de viscosité, le reste a servi à préparer un deuxième collodion à 3 %.

Ce collodion a par addition d'eau donné un second précipité dont une partie a été réservée et le reste utilisé pour faire un troisième collodion à 3 %.

Ce troisième collodion, puis un quatrième, puis un cinquième, ont été traités de même.

Les viscosités du CP^2 et des précipités ont été mesurés en formant des collodions acétoniques à 3 grammes de nitrocellulose pour 100 cm^3 ; elles ont été prises à 15° pour chaque

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 1911, p. 782.

collodion ; on faisait une première mesure 3 h. 1/2 après la mise en dissolution, une seconde mesure 51 h. 1/2 après cette mise en dissolution.

Viscosités des nitrocelluloses
obtenues par dissolution
et précipitations repetées d'un collodion de CP_2
dans l'éther à 56°B

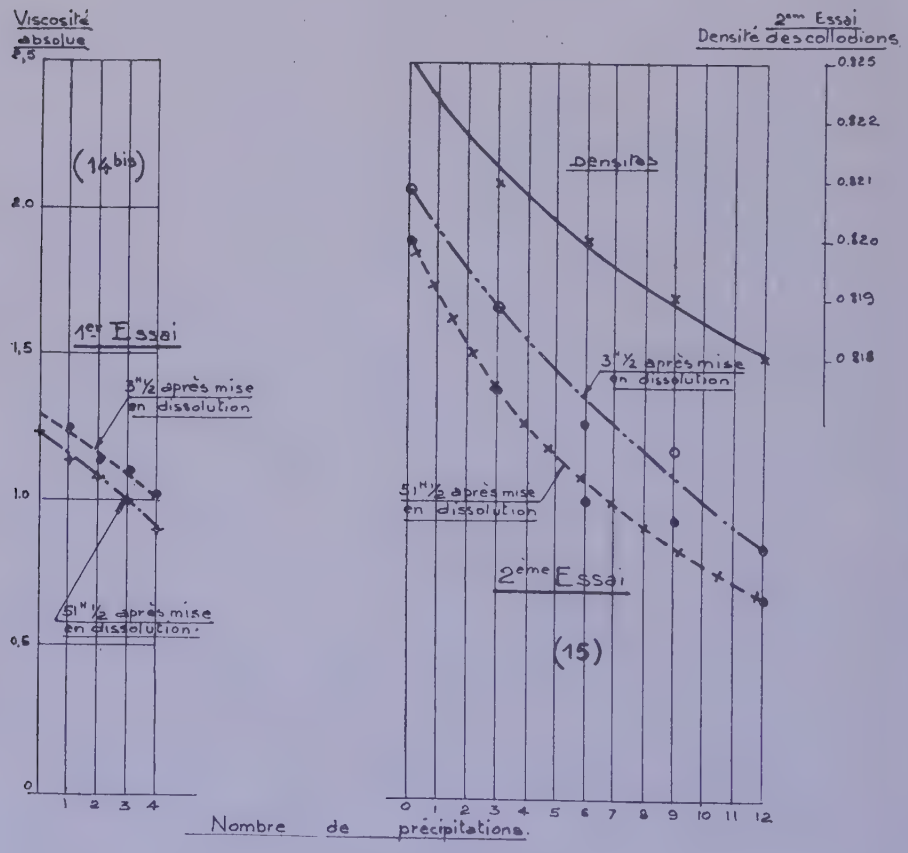


Fig. 14 *bis* et 15.

Le graphique 14 *bis* donne les résultats de ces mesures.

2° La baisse de viscosité constatée était grossièrement proportionnelle au nombre des précipitations ; il était à sup-

(16) Viscosités des nitrocelluloses obtenues par dissolution et précipitations répétées d'un collodion dans l'acétate d'éthyle

72 heures après mise en dissolution.

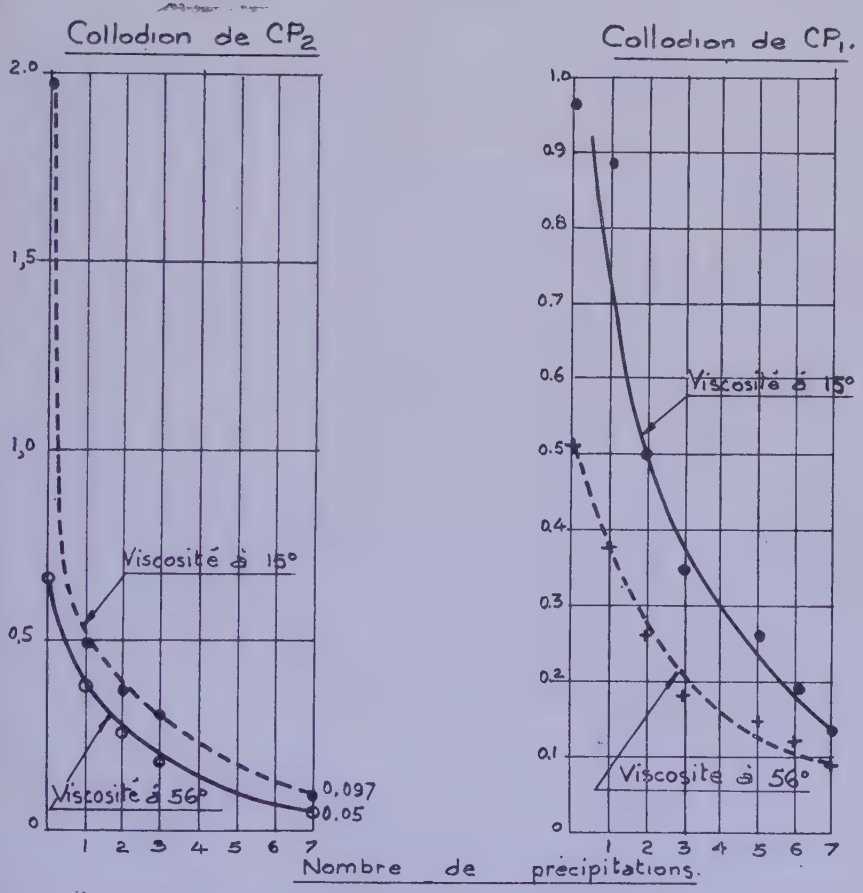


FIG. 16.

poser que, en faisant un nombre plus grand de précipitations, nous observerions un ralentissement net de la baisse de viscosité ; nous avons cherché à le vérifier.

Nous avons donc repris les essais précédents, avec un CP_2 un peu plus nitré.

Nous avons fait douze précipitations successives ; le résultat des mesures est donné sur le graphique 15 ; celui-ci montre que la baisse de viscosité paraît se ralentir, mais l'allure de la courbe indique que nous sommes probablement encore loin de l'arrêt pratique de la baisse.

3° Le graphique 16 représente les résultats d'essais analogues faits sur un CP_1, par dissolutions successives dans l'ester acétique (3 grammes pour 100 cm^3) et précipitations.

Les viscosités du CP_1 et des précipités ont été mesurées 72 heures après mise en dissolution, d'une part à 15° sur un collodion acétonique, d'autre part, à 56° sur un collodion dans l'acétate d'éthyle.

4° Ce même graphique représente les résultats de mesures faites sur un CP_2 par dissolutions successives dans l'ester acétique et précipitations.

La cinquième précipitation consécutive à la cinquième dissolution a donné un phénomène curieux : le précipité était formé d'une masse de particules allongées assez analogues à un bloc d'épingles ; ce précipité n'a pu être complètement séparé du dissolvant par évaporation lente de celui-ci ; nous l'avons redissous en totalité pour obtenir le sixième précipité.

5° Nous avons enfin utilisé l'alcool méthylique pour les dissolutions successives d'un CP^2 (2 gr. 9 pour 100 cm^3).

Voici le détail des mesures de viscosité faites à 15° sur les collodions formés avec l'acétone par les précipités successifs (collodions à 3 grammes pour 100 cm^3).

La viscosité du collodion de CP_2 n'a pas été mesurée.

Ces résultats sont reportés sur le graphique 17.

Nous avons éprouvé dans ces essais quelque difficulté pour obtenir des précipités bien pulvérulents ; l'addition au col-

		Viscosité mesurée : 3 h. 1/2		Viscosité mesurée : 5 h. 1/2		Densité
		Après mise en dissolution				
Première précipitation.....	Tube 513 K = 0,0194	1 m. 14 s. 1 m. 13 s. 4/5 1 m. 14 s. 4/5	1,435	59 s. 1/2 59 s. 2/5 59 s. 1/2	1,148	816
Deuxième précipitation ..	Tube 573 K = 0,002915	3 m. 43 s. 3 m. 42 s. 2/5 » 3 m. 45 s. 2/5	0,65	2 m. 47 s. 2 m. 47 s. 2/5 » 2 m. 47 s. 2/5	0,487	non mesurée.
Troisième précipitation....	Tube 573	2 m. 27 s. 2 m. 27 s. 2/5 2 m. 27 s.	0,428	2 m. 3 s. 2/5 2 m. 4 s. 2 m. 3 s. 1/5	0,359	non mesurée.
Quatrième précipitation...	Tube 573	1 m. 48 s. 1/2 1 m. 50 s. 1/2 1 m. 50 s. 2/5	0,323	1 m. 32 s. 1/5 1 m. 32 s. 3/5 1 m. 32 s. 2/5	0,269	non mesurée.
Cinquième précipitation...	Tube 573	1 m. 37 s. 1 m. 37 s. 1 m. 37 s. 1/5	0,282	1 m. 26 s. 1 m. 26 s. 1 m. 26 s. 2/5	0,250	non mesurée.
Sixième précipitation.....	Tube 573	1 m. 23 s. 3/5 1 m. 23 s. 1/5 1 m. 23 s. 1/5	0,242	1 m. 9 s. 2/5 1 m. 9 s. 1/5 1 m. 9 s. 2/5	0,202	818

lodion d'eau froide ou chaude ou l'addition du collodion à une grande masse d'eau froide ou chaude paraissent donner régulièrement des masses gélatineuses assez compactes. Nous avons finalement obtenu de très bons résultats en

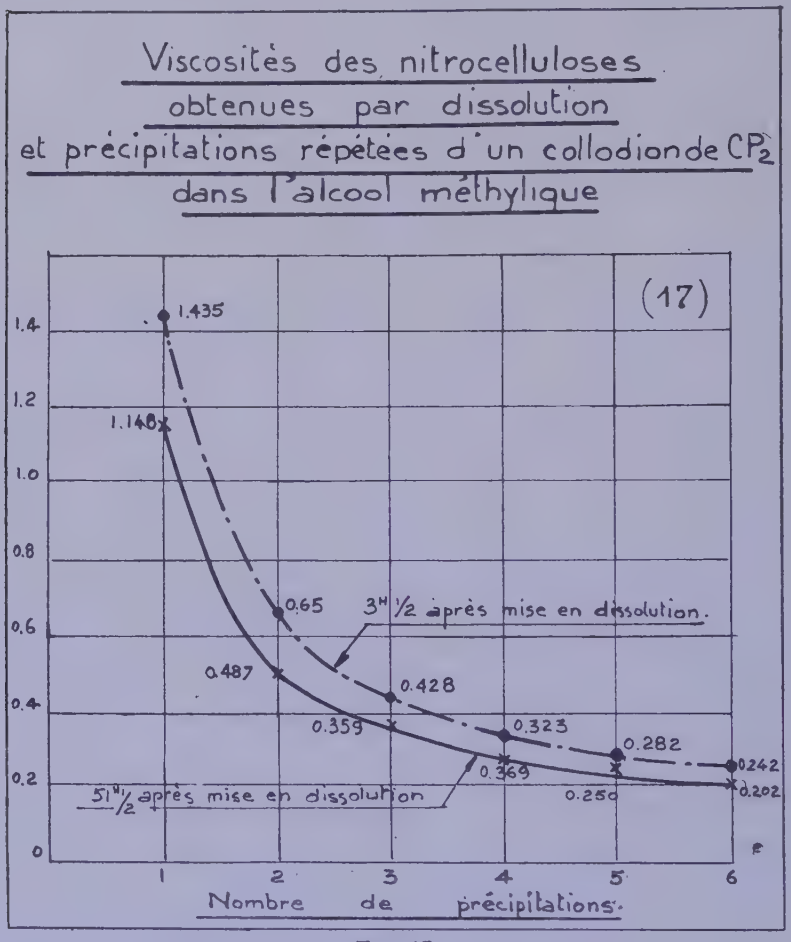


Fig. 17.

opérant comme suit : additionner 100 cm³ de collodion d'un mélange de 14 cm³ d'eau, 36 cm³ d'alcool à 95°, 50 cm³ d'éther ordinaire ; on constate une diminution de la viscosité, mais il n'y a pas précipitation ; on ajoute alors goutte à goutte de l'eau distillée ; on obtient vite une suspension laiteuse ;

on verse rapidement 100 cm³ d'eau, la suspension s'éclaircit, et on recueille un précipité qui, après séchage, est en poudre très fine.

***

L'exposé rapide que nous venons de faire des questions intéressant la viscosité des nitrocelluloses montre qu'il faut donner bien des précisions quand on parle de cette caractéristique ; la viscosité d'une nitrocellulose n'est déterminée que si on précise la concentration, la nature et le degré de pureté du solvant, la température de la mesure, les conditions de la conservation du collodion (durée et température), les conditions de séchage de la nitrocellulose.

Il faudra en particulier avoir grand soin, si on compare les viscosités de deux collodions, de bien les comparer au même point de leurs évolutions, c'est-à-dire un même temps après leur préparation.

La forme de la courbe de vieillissement montre qu'il y aura intérêt, pour diminuer les erreurs dans cette comparaison, à y procéder sur deux collodions déjà vieux, qui ont à peu près atteint leur stabilité limite.

Au cours d'études sur les nitrocelluloses, on obtiendra souvent des produits dont on sera dans l'impossibilité de mesurer la viscosité : cet incident se produira toutes les fois qu'on ne pourra pas bien laver une nitrocellulose précipitée d'un solvant et que, par suite, on ne pourra pas ou on pourra difficilement la sécher.

Si on ne peut pratiquement pas la sécher, c'est-à-dire la débarrasser du solvant, on ne connaîtra pas le poids de nitrocellulose sèche qu'on va employer, d'où impossibilité de mesurer la viscosité puisqu'une erreur de n % sur le poids de nitrocellulose entraîne une erreur beaucoup plus importante sur la viscosité, fonction exponentielle de la concentration ; on ne pourra pas non plus dissoudre la nitrocellulose, puis la précipiter à l'état pulvérulent (à un état séchable), puisque ce traitement modifie la viscosité.

S'il est très difficile de la sécher, c'est-à-dire de l'amener à poids constant, on risque par ce chauffage prolongé de modifier dans des proportions inconnues la caractéristique que l'on veut mesurer.

On voit que la viscosité d'une nitrocellulose est une caractéristique très difficile à définir et à mesurer ; il est prudent, pour des réglages industriels de fabrication, de la déterminer toujours par comparaison à une nitrocellulose type.

II. — *Séparation des nitrocelluloses par précipitation fractionnée.*

Les premiers essais de séparation des nitrocelluloses par précipitation fractionnée de leurs collodions semblent avoir été faits par Goebel et Stepanow (1) ; ils opéraient sur des collodions acétoniques auxquels ils ajoutaient des mélanges d'acétone et d'eau de richesse croissante en eau. Ils ont trouvé que la première fraction précipitée avait un taux d'azote plus élevé que les suivantes.

Ce dernier résultat a été confirmé par Meissmer (2), mais à la suite d'une expérience unique peu convaincante.

Duclaux et Mme Wollmann (3) ont repris ces essais ; eux aussi ils traitent un collodion acétonique successivement par divers mélanges d'eau et d'acétone de plus en plus riches en eau, et enfin par de l'eau pure. Ils obtiennent ainsi divers précipités successifs.

Ces précipités successifs ont des viscosités de plus en plus faibles.

Les auteurs ne se prononcent pas de façon formelle sur le taux d'azote et le taux de cendre des diverses fractions : ils déclarent ne pas avoir cherché une grande précision dans cette détermination ; ils croient cependant pouvoir affirmer

(1) *Z. f. d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1908, p. 43.
(2) *Moniteur scient.*, 1915, p. 79 (traduction).
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1920, p. 414.

que la précipitation fractionnée ne classe pas les nitrocelluloses du mélange suivant leur taux d'azote (1).

Cette conclusion est aussi celle de Dale (2).

Bréguet (3) a étudié la viscosité des fractions précipitées d'un collodion acétonique par le benzène.

Kuhmichel (4) a repris les mêmes essais : il a opéré sur des collodions composés de 10 grammes de nitrocellulose et 100 grammes d'acétone pure (distillation en présence de sulfure de carbone, un mélange d'acétone et de sulfure passe à la température constante de 39° ; on ajoute de l'eau dans le distillat pour séparer l'acétone).

En ajoutant au collodion un mélange à poids égaux d'acétone et d'eau, la viscosité baisse constamment ; à un certain moment, l'addition de quelques gouttes du mélange suffit à précipiter une fraction importante A de la nitrocellulose ; le surplus de la nitrocellulose forme la fraction B que l'on obtient par concentration partielle du liquide, puis filtration sur un filtre à membrane.

Kuhmichel a examiné huit nitrocelluloses commerciales ; ses conclusions principales sont les suivantes :

1° A et B ont le même taux d'azote ;

2° A est plus pur que B (c'est-à-dire moins de cendres, moins d'oxycellulose ou autres produits réducteurs, viscosité plus grande, signe d'une dégradation moins avancée, propriétés explosives plus satisfaisantes, résistance plus grande à la décomposition thermique).

D'autre part, A donne plus facilement des produits plastiques non cassants.

Les collodions faits avec A sont plus foncés que les collodions faits avec B ; en fractionnant de la même façon A en A_1 précipité, A_1B non précipité, les collodions A_1 sont plus foncés

---

(1) Notons d'ailleurs que dans un essai la nitrocellulose initiale étant à 203 cm³ de NO par gramme, la première fraction était à 203 de NO, la seconde à 198.

(2) *J. of Physical Chem.*, 1926, p. 345 (texte cité par Kuhmichel, non consulté).

(3) *Loc. cit.*

(4) Thèse Göttingen, 1926.

que les collodions A : de même en fractionnant A_1 on obtiendra un précipité A_2, dont les collodions seront plus foncés que les collodions A_1, etc.

Les viscosités de B, A, A_1, A_2, vont en croissant.

Pour une nitrocellulose la fraction A_6 avait une viscosité qui, en collodion acétonique à 2 %, était 211 fois celle de B, et en collodion acétonique à 5 %, 2.200 fois celle de B.

Kuhmichel a étudié la stabilité de A et de B : la résistance à 80° (papier à l'iodure de zinc) comme l'épreuve de Bergmann-Junk à 132° ont montré l'instabilité de B ; ce résultat a été confirmé par la mesure du point d'inflammation qui a été trouvé d'environ 185° pour la nitrocellulose initiale et pour A, et de 145° seulement pour B.

Duclaux a repris ses essais de 1920 (1) ; ses nouveaux essais suivent la technique qu'il avait précédemment adoptée, mais il a poussé plus loin les fractionnements comme l'étude des diverses fractions ; pour séparer les fractions B du liquide dans lequel elles sont en suspension, il a employé comme Kuhmichel la filtration sur membrane (ultra-filtre DMS) en utilisant des membranes de collodion dénitrées. Il a aussi, dans le même but, employé la coagulation (floculation) par le chlorure de baryum ; il a d'ailleurs vérifié que, pour l'étude des viscosités, la quantité de chlorure absorbée par le précipité était assez faible pour ne pas influencer de manière appréciable les mesures.

Duclaux confirme que les diverses fractions paraissent avoir le même taux d'azote, que les premières fractions sont plus riches en acide sulfurique total et moins riches en cendres que les dernières. Enfin, il a étudié le taux de soluble dans l'alcool des diverses fractions et signalé que ses résultats sur ce point demanderaient confirmation parce qu'ils paraissent en contradiction avec certains résultats de Clément et Rivière (2).

---

(1) Duclaux et Nodzu, *Revue générale des colloïdes*, 1929, p. 241.
(2) *Ibid.*, 1924, p. 18 (texte non consulté).

Beck, Clément et Rivière ont étudié (1) le fractionnement d'un collodion acétonique très concentré (16 % en poids) par un mélange de 80 d'eau et 20 d'acétone ; les taux d'azote des diverses fractions sont identiques ; pour le surplus, ces essais confirment ceux de Duclaux et Kuhmichel.

Essais de fractionnement de collodions à l'acétate d'éthyle.

Nous nous sommes proposé de faire quelques essais analogues à ceux de Kuhmichel en traitant des collodions de CP^1 et CP^2 dissous dans l'acétate d'éthyle, matière première de la fabrication de la poudre T.

Nous avons opéré sur des collodions à 3 grammes pour 100 cm^3 d'ester acétique.

Ce dernier était de l'ester commercial purifié par rectification, distillant entre 74-75°, à réaction neutre.

Nous répéterons ici une remarque déjà présentée : il est nécessaire que les mesures sur les fractions portent sur des nitrocelluloses sèches et non sur des nitrocelluloses retenant du dissolvant ; la nitrocellulose précipitée d'un dissolvant sans précautions spéciales retient énergiquement le dissolvant et un séchage très long n'arrive pas à l'en débarrasser (c'est d'ailleurs à ce phénomène que se rattache le fait que des poudres B épaisses, séchées à 55° pendant 120 heures, peuvent retenir 6 % de dissolvant contenant une bonne partie d'éther) ; ce dissolvant résiduel, considéré comme nitrocellulose, fausse les mesures de taux d'azote et aussi celles de viscosité, et on peut trouver dans ce séchage défectueux de la nitrocellulose l'explication des résultats erronés de Goebel et de ceux de Meissmer, dont nous avons parlé plus haut.

Nous avons eu quelque peine à obtenir dans nos précipitations des poudres fines, faciles à laver et à sécher.

---

(1) *Chimie et Industrie*, nov. 1930, p. 1068.

Nous avons d'abord employé la méthode suivante : nous faisions un essai préliminaire sur une petite quantité de collodion pour déterminer la quantité d'eau nécessaire pour la précipitation, puis nous ajoutions au collodion une quantité supérieure de 1 à 2 % à cette limite ; cette addition se faisait régulièrement et assez rapidement avec une agitation très énergique.

Bien que les résultats fussent assez réguliers, nous avons parfois obtenu des précipitations en grumeaux pratiquement impossibles à sécher ; nous avons cherché en tâtonnant un autre procédé et avons été conduit à adopter le procédé suivant pour nos essais les plus récents : le collodion à précipiter étant agité mécaniquement (agitateur en verre en zigzags mû par moteur électrique), nous ajoutions goutte à goutte une quantité d'eau inférieure de 5 % environ à celle nécessaire pour obtenir la précipitation ; puis nous faisions couler dans le vase une quantité du mélange (eau, 420 cm^3 + alcool à 95°, 1.000 cm^3) représentant trois fois le volume du collodion. Ce mélange est versé d'abord goutte à goutte puis en accélérant au fur et à mesure qu'on approche de la fin. Enfin on verse dans le collodion, sous forme d'un mince filet, une quantité d'eau égale au volume primitif du collodion.

Avec cette méthode, nous avons toujours obtenu des précipités dont la plus grande partie était pulvérulente ; mais il se forme toujours sur l'agitateur et sur les parois du vase, vers la partie la plus haute atteinte par le liquide en mouvement, un précipité plus ou moins collant qui donne des films qui ne perdent jamais tout leur dissolvant. Ceci n'offre pas d'inconvénient lorsque, comme c'est le cas général, les essais ne devront pas utiliser la totalité du précipité. C'est au contraire un inconvénient sérieux lorsqu'on désire avoir le poids exact du précipité.

PREMIER ESSAI DE FRACTIONNEMENT.

Nous avons dissous 80 grammes de CP^2 sec dans 4.000 cm^3 d'ester acétique : on obtient un collodion jaune brun, bien homogène, très visqueux.

Nous ajouterons 480 cm^3 d'eau en agitant, la viscosité ne varie pas de façon sensible, mais vers la fin de cette addition, le collodion a nettement bruni ; nous ajoutons encore 10 cm^3 d'eau : la floculation se produit brusquement et rapidement ; après environ quinze secondes, nous avons un précipité P_1 volumineux et gélatineux, surmonté par un liquide L_2 peu visqueux, presque clair ; on décante L_2.

Après une nuit, un dépôt très léger s'est déposé au fond de L_2 ; on ne l'enlève pas ; on ajoute 15 cm^3 d'eau, le liquide brunit au cours de cette addition, puis il se forme un précipité P^2 qui se dépose rapidement, P_2 est plus foncé que P_1 ; on décante le liquide L_3.

Après une nuit, pas de dépôt au fond de L_3 ; on ajoute de l'eau : le liquide brunit, puis il se forme un précipité P_3 que surmonte un liquide presque clair L_4 ; P_3 est plus foncé que P_2.

Après une nuit, pas de dépôt au fond de L_4, qui est presque clair ; on ajoute sur une prise d'essai une grande quantité d'eau : pas de précipité ; on évapore une seconde prise d'essai, il y a un résidu, mais trop faible pour que de L_4 on puisse retirer une quantité suffisante pour des épreuves.

Nous avons ensuite fractionné P_1.

Sans sécher P_1, nous en mettons de côté une partie pour épreuves ; nous dissolvons le surplus dans 1.500 cm^3 d'acétate, nous ajoutons peu à peu à ce collodion et en agitant un mélange à volumes égaux d'eau et d'acétate ; après addition de 440 cm^3, le collodion se trouble brusquement et un abondant précipité visqueux se dépose au fond du ballon ; le liquide surnageant est clair, une addition d'eau ne le trouble pas, on a donc tout précipité.

Nous redissolvons à nouveau sans séchage le précipité visqueux dans 1.500 cm³ d'acétate et nous essayons de précipiter par l'eau pure ; après addition de 140 cm³, le collodion se trouble, mais la floculation ne commence pas ; à 150 cm³, il se dépose lentement un précipité visqueux ; le lendemain matin, on décante ; on a ainsi le liquide A et le précipité *a* plus clair que P_1.

Dans A on ajoute quelques centimètres cubes d'eau : un précipité gélatineux blanc se dépose (précipité *b*).

a est dissous dans 1.000 cm³ d'acétate ; nous ajoutons un mélange de trois parties d'acétate et une partie d'eau ; après une addition de 800 cm³, un précipité *a'* se dépose ; on décante, et dans le liquide A' on ajoute un excès d'eau : il se forme lentement un précipité gélatineux, très blanc, *c*.

a' est dissous dans 800 cm³ d'acétate ; nous ajoutons un mélange de 5 parties d'acétate et 1 partie d'eau ; après une addition de 1.000 cm³, le collodion se trouble, il se dépose très lentement un précipité qu'on retrouve le lendemain bien rassemblé (précipité *a''*) ; on décante : dans la partie décantée on précipite A'' par une large addition d'eau, *d* est d'un blanc très pur.

Le précipité *a''* était d'une importance suffisante pour continuer le fractionnement : nous l'avions conservé pour un fractionnement ultérieur auquel nous n'avons pas procédé, les résultats obtenus n'ayant pas paru justifier ce traitement.

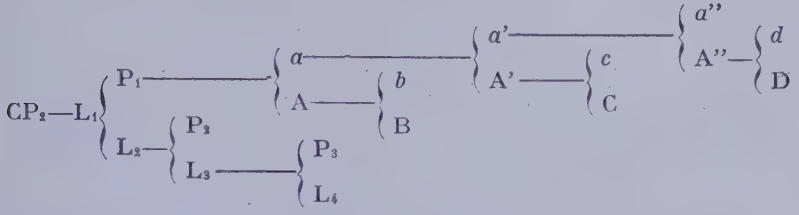
Les précipités successifs ne peuvent être obtenus sous la forme pulvérulente par simple évaporation, même sous le vide ; on obtient des grumeaux ou des grains parfois faciles à broyer, mais qu'on pourrait difficilement espérer exempts de dissolvant.

Par contre, toutes ces fractions ont pu être obtenues à l'état pulvérulent en les dissolvant dans l'acétone et les précipitant par une lente addition d'eau sous une agitation énergique, puis séchant à l'étuve à 50°.

Soulignons que cette précipitation par l'eau des collodions

acétoniques ne donne pas toujours comme ici des précipités bien pulvérulents après séchage.

Résumons le schéma des séparations successives ; chaque solution donne un précipité (en haut) et un liquide (en bas).



Nous avons mesuré par la méthode de Devarda les taux d'azote du CP_2, de P_1, P_3, a'' et d : tous sont compris entre 191,8 et 194 ; à raison de l'impossibilité où nous sommes de garantir que nos précipités ne retenaient aucune trace de dissolvant, nous pouvons considérer que le taux d'azote est pratiquement le même pour toutes les fractions.

Nous n'avons mesuré que quatre viscosités : celles du CP_2, de P_1, P_2 et P_3 ; des solutions à 2 % dans l'ester acétique donnent dans un même tube des durées d'écoulement de 260, 350, 70 et 50 secondes.

Rappelons que des nombres trouvés pour P_2 et P_3 on ne peut tirer aucune conclusion absolue, puisque le seul fait de la dissolution et précipitation totale abaisse la viscosité : la baisse de viscosité du CP_2 à P_2 par exemple est en partie l'effet des deux dissolutions et des deux précipitations qui ont été nécessaires pour obtenir P_2 à l'état pulvérulent, mais cet effet n'expliquerait qu'une partie de la baisse de viscosité.

Par contre, l'augmentation de viscosité constatée pour P_1 démontre bien que la première fraction qui se précipite a une viscosité plus forte que la nitrocellulose initiale.

Nous avons déterminé le taux de cendres du CP_2 de P_1 et a'' ; pour cette détermination, nous mettions dans un petit creuset 0 gr. 8 de nitrocellulose sèche et 1 cm^3 4 d'huile de ricin, puis passions au moufle ; il faut quelques précautions

pour que le contenu du creuset ne déborde pas ; nous avons trouvé les taux de cendre suivants :

CP_2	0,56 %
P_1	0,46 %
q''	0,40 %

Les fractions qui précipitent les premières sont donc plus pures que la nitrocellulose initiale.

Enfin, nous avons déterminé la stabilité par la méthode Taliani du CP_2, de P_1 et de P_3 ; nous avons trouvé :

CP_2	108 minutes.
P_1	80 minutes.
P_3	72 minutes.

La baisse de stabilité du CP_2 (qui n'était pas décarbonaté) à P_1 semble être une conséquence :

1° De la décarbonatation produite par la dissolution suivie de précipitation ;

2° Du phénomène déjà signalé par Vieille et confirmé par Marqueyrol (1) que les nitrocelluloses précipitées ont une stabilité (aux épreuves de chauffage) moindre que les nitrocelluloses avant toute dissolution, peut-être parce que la précipitation augmente la surface de la matière en la réduisant en parcelles plus fines.

Deuxième essai de fractionnement.

Nous avons dissous 95 grammes de CP_1 BFP humide (environ 68 grammes de nitrocellulose sèche) dans 3.500 cm³ d'ester acétique.

Nous ajoutons 215 cm³ d'eau en agitant ; peu avant la fin de cette addition, la viscosité semble croître et atteindre un maximum au moment où la précipitation se déclanche ; celle-ci s'effectue rapidement ; le précipité P_1 est volumineux et gélatineux, la décantation du liquide L_1 est facile.

(1) *Etude des cotons-poudres précipités (Mémorial des poudres*, 1921, p. 106).

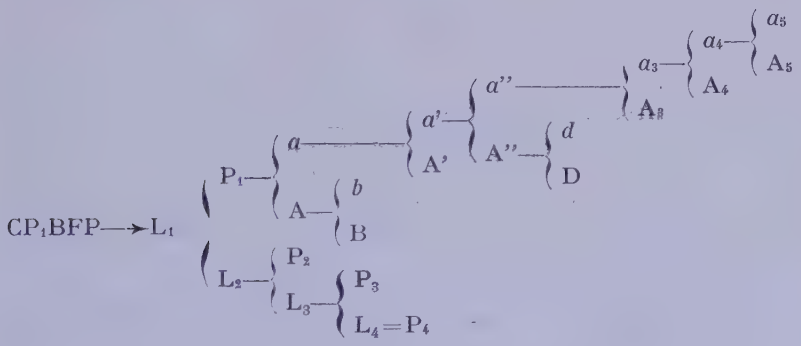
Dans le liquide L_2, nous ajoutons de l'eau jusqu'à précipitation (40 cm³) ; un précipité P_2 se forme brusquement et se dépose rapidement ; la décantation du liquide L_3 est facile.

On ajoute de l'eau dans L_3 ; contrairement à ce qui avait été constaté avec L_1 et L_2, le liquide devient de plus en plus opaque ; après addition de 500 cm³ d'eau, un précipité P_3 se forme et se rassemble facilement au fond du vase.

Comme dans le premier essai, le liquide L_4 est presque clair, ne donne plus de précipité par addition d'eau et ne contient qu'une faible quantité de nitrocellulose ; celle-ci se précipite par addition d'une solution de sulfate d'alumine ; le précipité peu important n'a pas été recueilli.

Contrairement à ce qui a été constaté dans le premier essai, P_2 est plus clair que P_1, et P_3 plus clair que P_2.

Nous avons traité le précipité P_1 de manière analogue à ce que nous avons fait dans le premier essai, et avons ainsi réalisé le fractionnement représenté par le schéma ci-dessous :



Les précipitations successives ont été effectuées avec des mélanges d'acétate et d'eau de plus en plus riches en acétate : a_8 a été ainsi obtenu par précipitation avec un mélange de 11 parties d'acétate et de 1 partie d'eau.

Contrairement à ce qui a été trouvé dans le premier essai, on n'a pas observé de différences importantes de teintes entre les divers précipités, et en particulier entre *b* et *d* ;

cependant, a_3 a jauni sensiblement au séchage que nous avions peut-être trop prolongé.

Presque tous les précipités ont dû être redissous dans l'acétone pour être obtenus à l'état pulvérulent.

Les taux d'azote des diverses fractions sont moins rapprochés que ceux trouvés pour les fractions de CP_2 ; il semblerait même que les taux de A et A' sont sensiblement inférieurs à ceux du CP_1, de P_1 et a'' ; nous croyons cependant que cette différence est peut-être attribuable à ce que nos précipités A A' étaient sensiblement moins pulvérulents que P_1 et a'', et nous croyons, comme Duclaux, qu'il n'y a pas eu fractionnement de la nitrocellulose suivant le taux d'azote.

D'autre part, nous n'avons pas tenu compte d'un taux d'azote anormal 195,8, obtenu pour la fraction a_5, qui a jauni au séchage.

Les taux de cendre trouvés ont été :

CP_1 BFP	0,75 %
a	0,60 %
a_3	0,62 %
P_4	0,90 %

ce qui confirme les résultats du premier essai : les fractions qui se précipitent les premières sont plus pures que la nitrocellulose initiale.

Les résistances Taliani ont été :

CP_1 BFP (non décarbonaté)	105 minutes.
CP_1 BFP (décarbonaté)	76 minutes.
P_1	75 minutes.
P_3	72 minutes.

Il ne paraît donc pas y avoir de différence de stabilité bien sensible entre les fractions ; à vrai dire nous n'avons pas mesuré la stabilité de la fraction la plus difficile à précipiter P_4, qui était en trop petite quantité ; il semble cependant qu'on peut dire que nos deux essais ne semblent pas avoir fractionné la nitrocellulose suivant la stabilité.

Ce résultat bien différent de celui de Kuhmichel tient, croyons-nous, à ce que ce chercheur a utilisé des nitrocelluloses commerciales allemandes moins pures que les nitrocelluloses pour poudres de guerre dont nous nous sommes servi ; d'ailleurs il est à présumer que nous aurions trouvé des résultats analogues avec nos nitrocelluloses industrielles que l'État français livre, on ne sait pas trop pourquoi, à une stabilité bien supérieure à celle dont se contenteraient nos clients.

Troisième essai de fractionnement (collodion a l'alcool méthylique).

Nous avons tenté de fractionner un collodion de CP_2 dans l'alcool méthylique.

Nous avons employé sans aucune purification de l'alcool méthylique des Mines de Béthune qui, d'après des essais de la Poudrerie de Sevran, contient 99,5 % de pur, moins de 0,4 % d'aldéhydes, moins de 0,05 % de résidu sec à 100°.

Le collodion était à 4 grammes de CP_2 sec pour 100 cm^3 d'alcool. Nous avons éprouvé quelques difficultés à ne pas obtenir une première précipitation totale par addition de divers mélanges d'alcool méthylique et d'eau.

Nous y sommes enfin parvenu en précipitant une première fois par un mélange de 5 parties d'alcool et 1 partie d'eau, séchant à peu près complètement le précipité qui comprenait tout le CP_2 initial, reformant un nouveau collodion à l'alcool méthylique et précipitant à nouveau par le mélange précipité.

Nous nous sommes borné aux séparations ci-après :

$$CP_2 - L_1 \begin{cases} P_1 \begin{cases} a \\ \text{A donne par évaporation } b \end{cases} \\ L_2 \text{ donne par évaporation } P_2 \end{cases}$$

Les CP_2 *a*, *b*, P_2 ont des taux d'azote compris dans un

intervalle de 3 cm^3 de NO, c'est-à-dire peuvent être pratiquement considérés comme identiques.

La précipitation fractionnée ne sépare donc pas les nitrocelluloses suivant le taux d'azote.

Comme dans les essais précédents, P_1 contient moins de cendres que le CP_2 initial et est plus visqueux.

III. — *Épuisement des nitrocelluloses par des solvants partiels.*

Il paraît exister pour toutes les nitrocelluloses des solvants partiels, c'est-à-dire des solvants qui, quelles que soient les mesures prises pour faciliter l'épuisement de la nitrocellulose, n'en dissolvent qu'une partie.

C'est ainsi que l'alcool éthylique absolu agissant sur un CP_1 BFP n'en dissoudra guère plus de 2 % quelles que soient la durée ou la température de contact, l'état de division de la matière, l'agitation...

Ces solvants partiels peuvent être :

a) soit des corps simples : alcool éthylique ou alcool méthylique ;

b) soit des mélanges :

1° d'un solvant total et d'un solvant partiel ou d'un non-solvant

ou 2° d'un solvant partiel et d'un autre solvant partiel ou d'un non-solvant.

Nous verrons d'ailleurs que le mélange de deux solvants partiels peut être un solvant total.

A. — **Définition du taux de soluble.**

Nous appellerons *taux de soluble* d'une nitrocellulose dans un solvant partiel la fraction de cette nitrocellulose qui peut

se dissoudre dans ce solvant (plus exactement qui peut former un collodion avec ce solvant).

Ce taux de soluble est utilisé de façon courante dans l'industrie des poudres ; on le définit alors comme le résultat d'une mesure faite dans des conditions strictement déterminées :

Par exemple pour déterminer le taux de soluble d'un CP_2 dans l'alcool, on met dans un bécher couvert d'un verre de montre 5 grammes de coton-poudre sec en contact à 74/75° pendant 2 heures avec 150 cm^3 d'alcool à 95° G.-L. ; on facilite le contact en agitant de temps en temps, puis on ajoute assez d'alcool pour ramener le liquide au niveau primitif ; on agite pour rendre le liquide homogène, on retire le bécher du bain, on le laisse revenir à la température ordinaire, on pèse l'ensemble (CP insoluble plus solution), on prélève un certain poids du liquide dont on précipite et sèche le coton-poudre : on en déduit la fraction passée en solution dans l'alcool.

Les taux de soluble ainsi mesurés sont des nombres de qualité suffisante pour différencier les CP_2 que l'on veut comparer.

Ils ne donnent cependant pas exactement la fraction du CP_2 qui peut passer en solution.

B. — **Influence de la durée de contact.**

De façon générale, la « dissolution » de la fraction soluble dans un solvant se produit assez lentement et, si on prolonge le temps de contact entre le solvant et la nitrocellulose, la proportion de nitrocellulose qui entre en solution augmente.

Desmaroux (1) donne pour trois séries d'essais les résultats figurés sur le graphique 18.

Le graphique 19 donne des résultats analogues pour trois de nos essais : noter que l'essai à 70° a été fait en flacon bien bouché, car à cette température en vase ouvert la teneur en eau du solvant augmenterait assez rapidement (2) et les

(1) *Mémorial des poudres*, XVIII, 1921, p. 177.
(2) Thomas et Lacape, *Mémorial des poudres*, XXV, 1932, p. 109.

Influence de la durée de contact sur le taux de soluble. mesure sur diverses nitrocelluloses.

D'après Desmaroux. 1917-1921.
(Nitrocelluloses et solvants non indiqués).

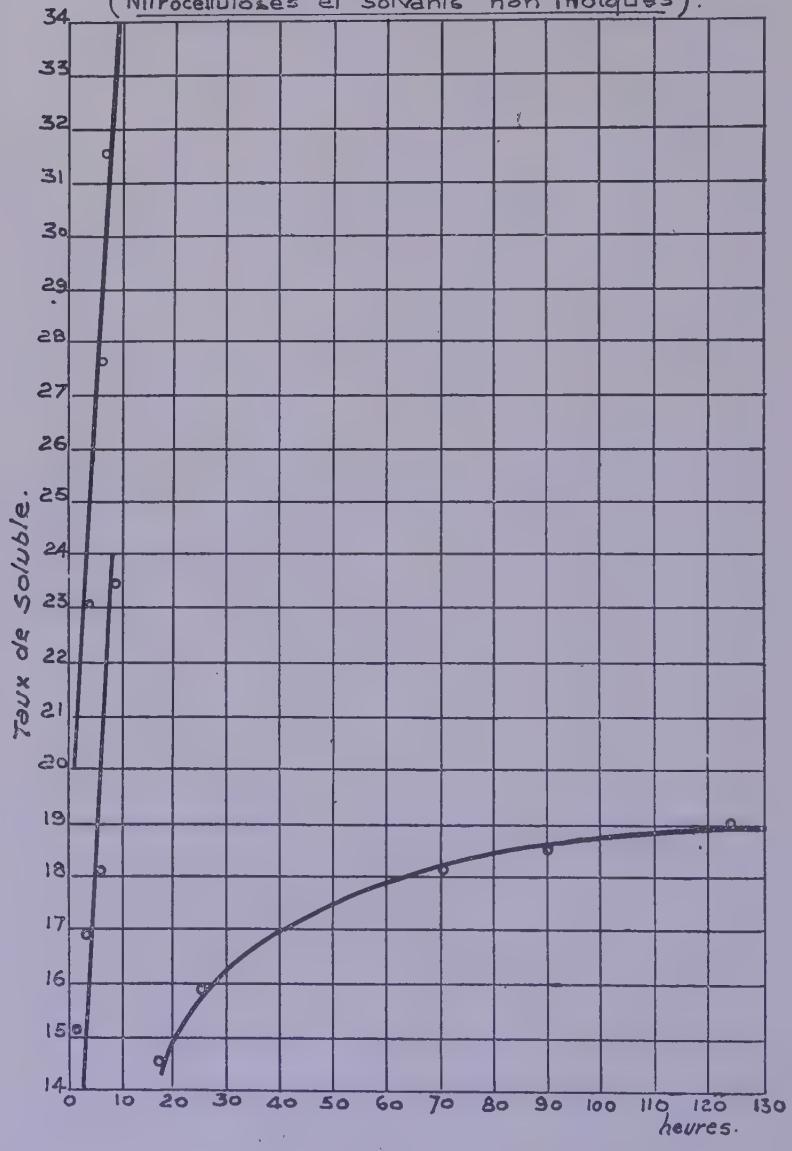


Fig. 18.

— Influence de la durée de contact. sur le taux de soluble des nitrocelluloses. —

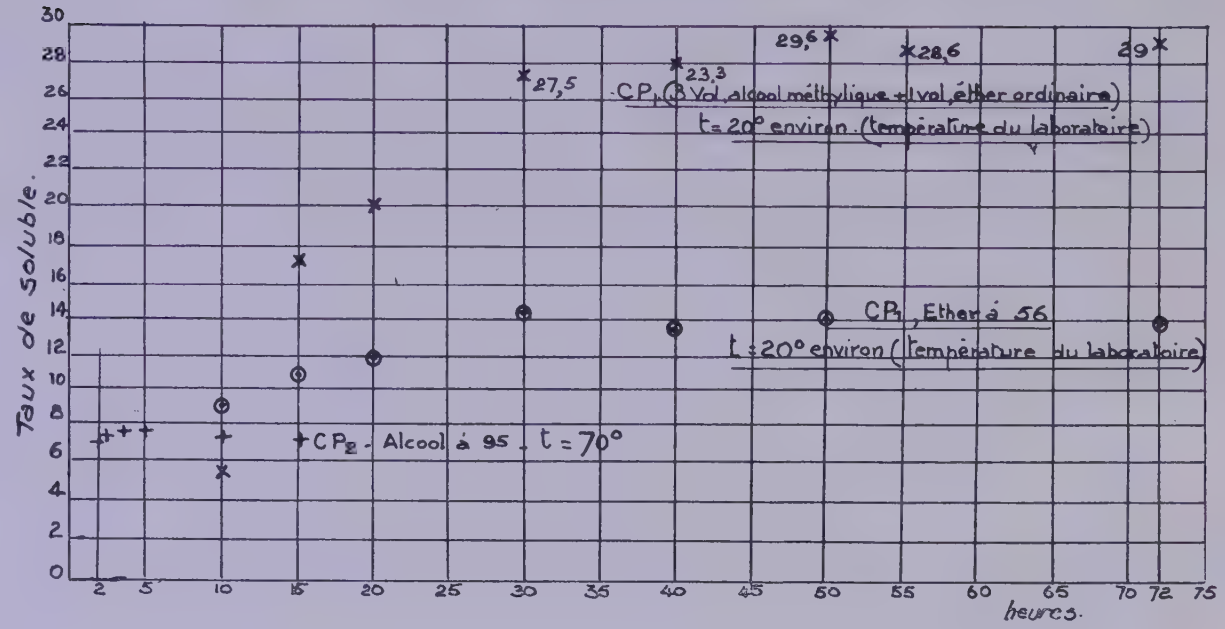


FIG. 19.

taux de soluble correspondant à des durées de chauffage croissantes seraient irréguliers et pourraient décroître par suite de la baisse du degré alcoolique du solvant, phénomène contrariant l'effet de la durée.

Il faut donc, pour obtenir des taux de soluble sinon exacts, du moins voisins du taux exact et comparables entre eux dans une série d'essais, faire la mesure avec une durée de contact suffisante, et d'ailleurs différente suivant le solvant (et peut-être suivant la nitrocellulose).

Sans que des essais paraissent nécessaires, on peut, à raison de la lenteur de la diffusion des colloïdes, admettre que toute mesure de taux de soluble exige :

une valeur assez élevée pour le rapport :

$$\frac{\text{nitrocellulose}}{\text{solvant}},$$

un minimum d'agitation.

Nous n'avons jamais employé moins de 30 cm³ de solvant par gramme de nitrocellulose sèche, et dans presque tous nos essais nous avons employé de 50 à 100 cm³.

Citons ici des essais d'Ab der Halden (1) qui, ayant déterminé le taux de soluble d'un CP_2 maintenu 48 heures à 20° au contact d'un mélange (1 volume d'alcool amylique pur anhydre + 2 volumes d'éther pur anhydre), agité périodiquement, a trouvé un taux de 33 % lorsque le rapport $\frac{CP_2}{\text{liquide}}$ était de $\frac{2}{100}$ et 23 % seulement lorsque ce rapport était de $\frac{6}{100}$.

C. — Influence de la forme de la nitrocellulose.

La forme de la nitrocellulose influe sur le taux de soluble ; la nitrocellulose nitrée, puis lavée à chaud (nitrocellulose en

(1) *Mémorial des poudres*, 1921, p. 182.

floches) est connue par la pratique de nos poudreries comme ayant un taux de soluble inférieur à celui de la même nitrocellulose pilée : ce dernier taux est inférieur à celui de la même nitrocellulose convenablement précipitée d'un de ses collodions.

Demougin (1) donne par exemple les chiffres suivants :

		En floches	Après pilage	
CP_1	Taux d'azote	13,42 %	13,36 %	
	Taux de soluble dans l'éther à 56° B.	5,9	9,4	
		Après pilage 4 heures	Après pilage 20 heures	
CP_1	Taux d'azote	13,43		13,35
	Taux de soluble dans le mélange. 2 vol. éther, 1 vol. alcool méthylique.	11,3	16,1	17,7
CP_1	Taux d'azote	12,03		11,95
	Taux de soluble dans l'alcool à 95° G.L.	4,6	8,4	10,3

Ce chercheur a aussi signalé que le taux de soluble d'une nitrocellulose précipitée est différent de celui de la nitrocellulose qui a formé le collodion : suivant le collodion, suivant aussi les conditions de la précipitation, ce taux de soluble se rapprochera de celui de la nitrocellulose en floches ou de celui de la nitrocellulose pilée ; il pourra être inférieur au premier, compris entre les deux ou supérieur au second.

Ces résultats tiennent vraisemblablement à ce que la fibre de nitrocellulose retient énergiquement à sa surface le collodion qui se forme dès qu'une fraction de la partie soluble s'est dispersée dans le solvant ; la lenteur de cette diffusion du collodion dans le solvant sera contre-balancée par l'agitation, par une durée de contact plus grande, par un rapport

(1) *Mémorial des poudres*, 1933, t. XXV, p. 302.

plus grand du poids de solvant au poids de nitrocellulose ; la diffusion sera ainsi facilitée par un traitement qui augmente la surface de contact entre la fibre (extérieur et canaux) et le solvant, c'est-à-dire par le pilage ou par une précipitation en grains fins.

Nous ne pouvons partager l'opinion de Duclaux quand il écrit (1) :

« Si la nitrocellulose est sous la forme de fibres ou plus généralement sous une forme compacte, le contact avec l'alcool ne détruit pas sa structure. Une partie seulement de la substance soluble se dissout, soit qu'elle-même soit retenue mécaniquement, soit qu'elle soit retenue par absorption. On ne peut donc pas obtenir par digestion dans l'alcool le pourcentage de la partie soluble. »

Nous avons, en effet, fait l'essai suivant qui semble assez probant :

Nous avons déterminé le taux de soluble d'un CP_2 en floches, c'est-à-dire non pilé, dans l'alcool à 95°6 en utilisant des proportions croissantes pour le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{nitrocellulose}}$ et en ayant soin d'employer une durée de contact très longue (58 heures à 60°) avec une agitation fréquente (pendant le jour) ; puis nous avons dissous dans l'acétone tout le CP_2 (soluble + insoluble) ; nous avons précipité par addition d'eau et déterminé le taux de soluble dans l'alcool à 95° du précipité qui était bien pulvérulent.

Voici nos résultats :

Rapport $\frac{\text{Alcool (cm}^3\text{)}}{\text{CP (grammes)}}$	Taux de soluble
30	6,6
100	7,9
1000	9,2
3000	8,1
après précipitation.	8,9

(1) *Loc. cit.*

Il semble donc que, si dans les conditions de la pratique où le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{CP}}$ ne peut être très grand, on n'obtient qu'une valeur trop faible du taux de soluble, on peut pratiquement, avec des conditions d'expérience convenables, se rapprocher beaucoup d'une limite : ce qui revient à dire que la limite existe contrairement à ce que paraît admettre Duclaux.

D. — **Influence de la pression.**

Le résultat trouvé dans la mesure du taux de soluble dépend-il de la pression qui s'exerce sur le solvant ?

Cette *influence possible de la pression* ne paraît avoir été signalée que par Atsuki (1).

Nous avons d'abord opéré dans la bombe Mahler en utilisant une pression d'acide carbonique : les tubes de gaz utilisés étant ceux qui servent pour le remplissage de nos machines frigorifiques, nous avons été un peu gênés par les traces d'huile qui s'introduisent dans les tubes après fin de leur vidange (celle-ci est facilitée en chauffant les tubes par un bain d'eau ; la vidange terminée, le refroidissement naturel de l'eau fait rentrer dans la bouteille un peu d'acide carbonique du circuit frigorifique avec l'huile qu'il contient toujours), ces traces d'huile venaient se dissoudre dans le solvant ou se mêler à lui et risquaient de souiller les nitrocelluloses qu'on devait peser après séchage pour déterminer le taux de soluble. Ces ennuis ont été vite supprimés en demandant à notre fournisseur de nous livrer de l'acide carbonique dans ses tubes pour limonadiers, plus propres que les nôtres.

Avec un CP_2 décarbonaté, nous avons trouvé comme taux de soluble dans l'alcool à 95° 5,5, en opérant sans pression, et un taux de 6,3 sous pression de 25 kilos ; dans un autre essai, 7,3 sans pression et 7,4 avec pression de 25 kilos ; enfin,

(1) *J. Fac. Eng. Tokyo*, 1925, p. 117 : nous n'avons pu consulter que l'extrait des *Chem. Abstracts*, 1925, p. 1042.

dans un troisième essai, 7,9 sans pression et 10,3 avec pression de 55 kilos.

Notre bombe Mahler étant de résistance douteuse, nous avons, pour opérer à des pressions plus élevées, construit une bombe calculée pour une pression de 100 kilos et essayée à 140 kilos de pression hydraulique (fig. 20).

Nous avons obtenu le même taux de soluble sans pression et sous pression de 100 kilos d'azote.

Nous avons aussi obtenu le même taux de soluble d'un CP_1 dans l'alcool méthylique avec et sans pression.

Les essais ne sont donc pas bien concordants.

Nous avons tenté les mêmes essais avec un CP_1 et d'une part l'éther à 56, d'autre part un mélange à volumes égaux d'éther et d'alcool méthylique : les nombres obtenus sembleraient indiquer un taux de soluble plus faible avec pression que sans pression ; mais ici, il y a une cause d'erreur que nous n'avions pas aperçue tout d'abord : dans nos essais avec pression, nous soumettions le contenu de la bombe à des alternatives de compression et de détente, destinées dans notre esprit à faciliter la désintégration des fibres et par suite le contact (nitrocellulose-solvant) par suite d'une sorte d'explosion du tube de cellulose lors de la détente : chaque détente produisait une évaporation du solvant, surtout de l'éther, et notre liquide devenait plus riche en alcool, c'est-à-dire moins susceptible de dissoudre de la nitrocellulose puisque les deux mélanges initiaux sont des mélanges qui, comme nous le verrons plus loin, sont ceux dans lesquels le CP_1 a le taux de soluble le plus élevé.

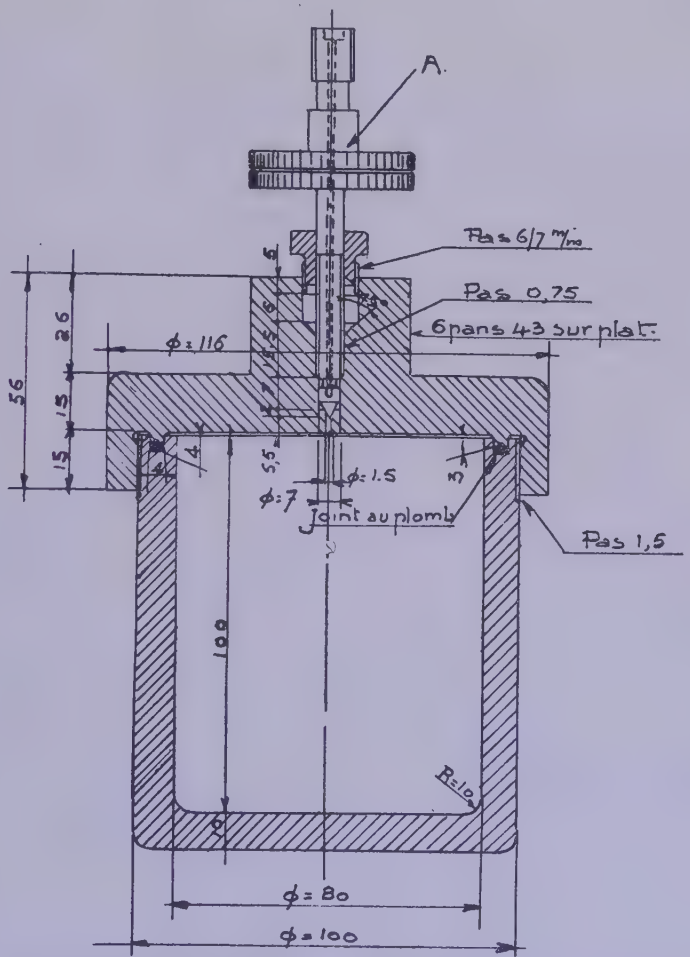
E. — **Conditions de fabrication qui influent sur le taux de soluble.**

Chardonnet (1), puis Berl (2) ont breveté le chauffage à 150-170 du coton dans un courant d'air (1) ou d'azote (2)

(1) Brevet belge 90.110.
(2) Brevet allemand 199.885.

BOMBE DE 500 cm3. (20)

Essais de mesure sous pression du taux de soluble.



NB – Cette bombe est exécutée en acier mi-dur pour résister à des pressions statiques de 100 Kg-cm2.

FIG. 20.

pour obtenir des nitrocelluloses à fort taux de soluble dans l'alcool.

Kuhnel Hagen (1) a vérifié cette influence sur le taux de soluble du chauffage du coton dans un courant d'azote à 150° ; il a aussi vérifié que, comme l'ont indiqué Clément et Rivière (2), le mercerisage du coton donne des nitrocelluloses à fort taux de soluble dans l'alcool.

L'effet du mercerisage est d'ailleurs plus marqué que celui du chauffage du coton.

La classification habituelle des nitrocelluloses indique que lorsque la teneur en azote croît, le taux de soluble dans l'alcool d'abord nul croît jusqu'à 100 (alcool à 95° minimum), puis décroît jusqu'à une faible valeur (moins de 1) pour la cellulose la plus nitrée.

Un mélange nitrant déterminé donne une nitrocellulose dont le taux d'azote croît lorsque la température de la nitration s'élève jusqu'à 50° environ, puis décroît si cette température dépasse 50° ; on admet que le taux de soluble dans l'alcool, au contraire, croît régulièrement avec l'augmentation de la température de nitration.

Lunge (3) a étudié la nitration de la cellulose dans trois séries de bains dans chacune desquelles le rapport $\frac{SO^4H^2}{NO^3H}$ avait les valeurs 1, 2 ou 3 et où l'eau était en proportions variables.

Dans chacune de ces séries, le taux d'azote décroît avec une vitesse modérée lorsque la teneur en eau croît ; au contraire, le taux de soluble dans le mélange (2 vol. éther + 1 vol. alcool) varie très rapidement : par exemple, une variation de 1 % de la teneur en eau du mélange nitrant peut tripler ou quadrupler le taux de soluble (voir fig. 21).

---

(1) *Z. für angew Chemie*, n° 46, 1927.
(2) *La cellulose*, 1920, p. 9.
(3) Traduction du *Moniteur scient.*, 1902, p. 36.

F. — Influence de la température sur le taux de soluble.

L'influence de la température sur le taux de soluble des

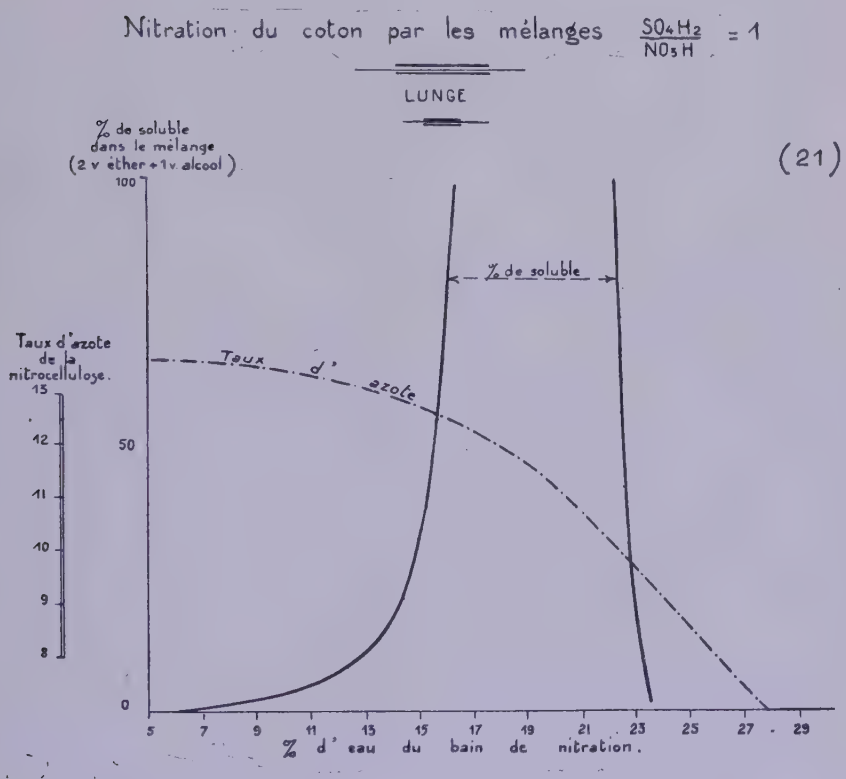


Fig. 21.

nitrocelluloses ne paraît avoir fait l'objet que de rares essais.

Bernadou (1) a fait les essais suivants :

a) Une nitrocellulose à 13,4 d'azote (CP_1) se dissout dans le mélange (2 vol. d'éther et 1 vol. d'alcool) à la température de l'air liquide.

(1) *Smoleless Powder and Nitrocellulose*, 1901, p. 38.

b) Ce CP_1 se dissout à la même température dans l'éther (il n'est pas dit si cet éther est anhydre et bien privé d'alcool), « il reste en solution lorsqu'on retire le tube de l'air liquide et qu'on laisse son contenu se réchauffer à la température ambiante. En retirant le tube de l'air liquide, le débouchant et laissant évaporer son contenu, le résidu formait un colloïde homogène légèrement jaune ».

c) A la température de l'air liquide, ce CP_1, placé dans l'alcool éthylique à 95°, « paraît inattaqué » alors que trois autres nitrocelluloses à 11,4, 12,4, 12,6, entrent en solution dans l'alcool.

Bernadou a conclu de ces essais et de divers autres « que les divers types de nitrocelluloses paraissent plus facilement solubles dans l'éther que dans l'alcool ».

Kugelmass (1) a étudié l'action des basses températures (air liquide) sur une nitrocellulose à 11,9 d'azote en présence d'éther sec ou d'alcool absolu ; il résume ainsi son mémoire :

« 1° .....

» 2° On présente une méthode de préparation à température basse d'un sol d'éther de nitrocellulose et d'une solution alcoolique de nitrocellulose ;

» 3° ...

» 4° A basse température le pourcentage en azote révèle :

» *a*) dans le sol d'éther l'existence du dinitrate de cellulose comme le constituant soluble dans l'éther ;

» *b*) dans la solution d'alcool l'existence du trinitrate de cellulose comme le constituant soluble dans l'alcool. »

Kugelmass semble ne pas avoir cherché si toute la nitrocellulose en essai paraît passer à l'état de sol (éther) ou de solution (alcoolique).

Son mémoire manque de détails opératoires permettant de reprendre exactement ses essais.

D'ailleurs, Milton Byron (2) a contesté les résultats de

(1) *Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas*, 1922, p. 751.
(2) *Journ. of physical Chemistry*, 1926, p. 1116.

Kugelmass et établi que l'éther exempt d'alcool et d'acétone n'a aucun effet peptisant sur la nitrocellulose.

C'est à ce même résultat que nous sommes arrivé en traitant à la température de l'air liquide un CP_1 et un CP_2 par de l'éther bien débarrassé d'eau et d'alcool par un long séjour sur le sodium suivi de rectification : en ajoutant à cet éther 1 % d'eau, on obtient une gélatinisation partielle du CP_1, mais le CP_2 et le CA_1 paraissent ne subir aucun commencement de gélatinisation.

Desmaroux (1) a souligné l'importance qu'il y a à maintenir la température constante lorsqu'on détermine un taux de soluble. Ce savant signale une remarquable série d'essais (la seule qu'il paraît avoir faite sur cette influence de la température) qu'il a réalisée avec trois CP_2 et le mélange (2 vol. alcool amylique et 3 vol. d'éther) : les taux de soluble mesurés à 20° étaient de 16, 39 et 6, alors qu'à 12° ils étaient de 82, 100 et 15.

Nous avons fait un certain nombre d'essais sur cette question d'influence de la température : nous n'avons jamais rencontré de variations aussi rapides.

Voici quelques résultats sur le taux de soluble à diverses températures ; nous précisons que, pour chaque série d'essais, c'est-à-dire pour chaque colonne, les détails opératoires ont été les mêmes ; d'autre part, pour chaque série d'essais, on a adopté une durée de contact comme un rapport $\frac{\text{solvant}}{\text{nitrocellulose}}$ paraissant suffisants pour être assez près du taux limite que permettrait d'atteindre un contact indéfini avec un très grand volume de solvant.

(1) *Mémorial des poudres*, t. XVIII, 1921, p. 176.

	CP_1	CP_1BFP	CP_1	CP_1BFP	CP_1
	4 vol. alcool méthylique +1 vol. d'éther		1 vol. alcool méthylique + 1 vol. d'alcool éthylique	Alcool méthylique	
40°.....	28,6	4,5	5,1	4,4	6,1
Température ordinaire (celle du laboratoire, la même pour chaque série d'essais).....	30	9,2	6	4,7	5,8
0°.....	50	12,7	7,3	5,5	8,8
Mélange de glace et de sel (environ —18°)...	100 gelée de coings.	(1)	10,6	6,2	15,2
Neige carbonique et acétone (—90° environ).	100 liquide limpide.	100 liquide légèrement trouble.	100 (liquide limpide).	100	100
				Gelée presque fluide.	

(1) Il se forme deux couches : la couche supérieure est légèrement opalescente, la couche inférieure est un collodion trouble ; une légère agitation suffit à mélanger les liquides ; il semble que dans le mélange on voit des fibres en suspension.

Le graphique 22 donne le taux de soluble à diverses températures d'un CP_2 dans le mélange (95 vol. alcool propylique et 5 vol. éther ordinaire).

Voici maintenant quelques résultats avec de l'alcool éthylique à divers degrés et un CP_2.

Nous avons employé 1 g. 5 de CP_2 sec décarbonaté et 100 cm³ de solvant que nous mettions dans un flacon de 150 cm³; 1 heure d'agitation mécanique, puis 8 heures à la

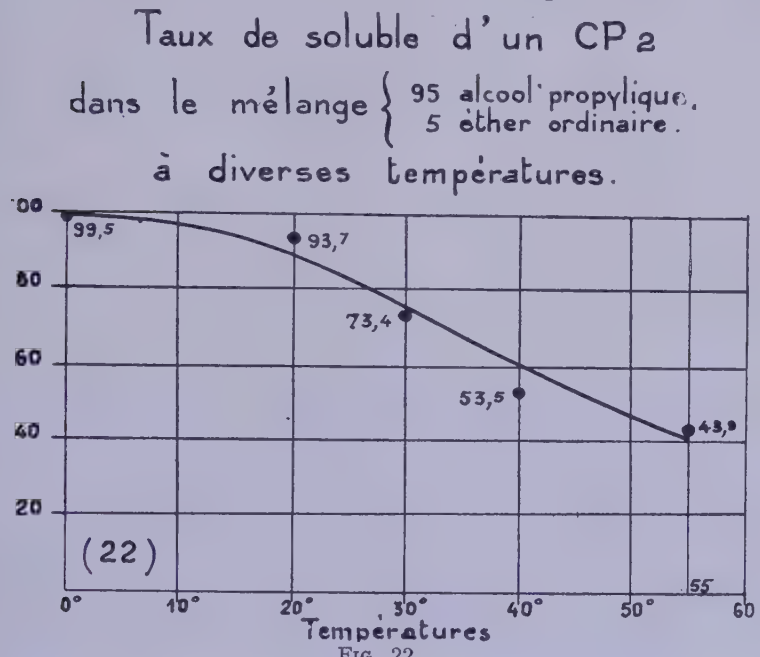


FIG. 22.

température prescrite ; pendant les 8 heures, le flacon était agité 4 fois durant une minute chaque fois.

Voici les taux de soluble obtenus :

Température	Alcool à 95° GL	Alcool à 97	Alcool à 99,9
0	6,8	11,8	100
15-17	5	»	93
20	»	7,4	»
40	5,7	6,7	91,5
55	9,4	6,8	85
70	11,7-11,2	7,8-7,4	94

On constate donc que le taux de soluble présente un minimum à une température variable avec le degré de l'alcool.

Nous avons essayé de retrouver ce minimum dans d'autres séries d'essais portant sur un CP_1 et dont voici les résultats :

Température	Alcool méthylique 98°	9 vol. alcool méthylique et 1 vol. d'éther à 65	9 vol. alcool butylique et 1 vol. d'éther à 65	
	1	2	3	4
—17°	6,6	10,6	6,1	
0°	5,7	9,9	4,6	
+11°			3,5	
+17°	5,0	9,3		
+35°	3,8	8,6	3,0	
+43°	4,8	7,8	3,2	2,9
+51°	4,8	7,3	4,0	3,5
+60°	4,7	6,8	2,8	2,8

Pas de minimum dans l'essai 2 ; au contraire, les essais 1, 3 et 4 montrent bien l'existence d'un minimum, mais il semblerait que, lorsque la température s'élève, on trouve un maximum après le minimum : en réalité, nous ne pouvons considérer les résultats trouvés à 60° comme réguliers : les essais 1, 3, 4, du tableau ont en effet été, faute de flacons bouchés émeri, réalisés avec des flacons fermés au liège ; bien que nous ayons employé de très bons bouchons, il y a eu perte de dissolvant pendant le chauffage de 8 heures à 60° ; cette perte, que nous ont confirmée des pesées de contrôle, enrichit l'alcool méthylique du flacon en eau ou appauvrit en éther le troisième dissolvant, entraînant une baisse du taux de soluble qui peut annuler l'effet sur ce taux de l'augmentation de la température.

***

Voici d'autres essais à basse température :

Un CP_1 qui, à la température ordinaire, avait un taux de

soluble de 2,5 dans l'alcool à 99°5 s'est transformé en une masse gélatineuse compacte par refroidissement dans le mélange (neige carbonique, acétone), puis en un liquide mobile par légère plongée dans l'air liquide ; on obtient de même la gélatinisation complète vers — 60° avec le CP_1 et divers mélanges d'alcool et d'éther : à température plus basse, on obtient un collodion.

Lorsque, par un refroidissement suffisant, on a obtenu une dispersion complète de la nitrocellulose dans le solvant et qu'on laisse, sans l'agiter, le collodion revenir à la température ordinaire, on peut observer l'un des phénomènes suivants :

a) le collodion subsiste ;
b) les fibres de nitrocellulose se séparent du solvant ;
c) le liquide s'épaissit, puis se prend en gelée.

Le phénomène *a*) a été constaté avec les collodions suivants :

0 g. 4 CP_1 : 10 cm³ alcool méthylique ;
0 g. 4 CP_1 : 8 cm³ alcool méthylique + 2 cm³ éther ordinaire.

Le phénomène *b*) n'a été constaté que pour la dispersion (partielle) du CP_1 à la température de l'air liquide dans le mélange (100 éther anhydre + 1 d'eau) ; si, après dégel de l'éther, on décante le liquide clair et qu'on le laisse reposer, on trouve, après quelques jours, un dépôt de fibres au fond du liquide, et celui-ci, décanté à nouveau et évaporé, ne donne aucun résidu de nitrocellulose ; tout se passe comme si la dispersion avait été temporaire.

Il en est autrement dans le cas général des collodions formés à basse température ; ceux-ci présentent normalement le phénomène *c*), c'est-à-dire que, lorsqu'on laisse le sol revenir à la température ordinaire, on observe que celui-ci se prend en une gelée remplissant tout le volume qu'occupait le liquide.

On observe suivant le cas :

1) Que le sol persiste plus ou moins longtemps avant de

se prendre en gelée ; mais le retour à la température ordinaire lui donne toujours de l'opalescence ou du trouble ;

ou 2) Que la gelée sécrète une petite quantité de liquide (synérèse) qui augmente pendant quelques jours, mais ne représente jamais le dixième du solvant dont on est parti·.

Le liquide qui est resté adhérent à la gelée paraît solidement attaché à la fibre qu'il gonfle, car nous avons pu essorer deux gelées (dont le liquide synérétique avait été décanté) sans en séparer une quantité appréciable de liquide ; le volume de ces gelées gonflées représentait parfois plus de 60 fois le volume initial de la nitrocellulose dispersée.

Nous n'avons jamais observé le retour à l'état initial, c'est-à-dire le retour à la forme primitive de la nitrocellulose (fibres plus ou moins gonflées par le solvant). Nous avons essayé de provoquer ce retour par une agitation très prolongée à un bon agitateur mécanique à secousses de laboratoire ; ces essais ont été infructueux.

Lorsque le retour à la température ordinaire donne une gelée surnagée par un liquide, Kopaczewski (1) indique que le liquide synérétique contient toujours le sol émulsoïde ; pour une gelée de PBN_2 dans l'alcool éthylique à 99, nous avons constaté que ce liquide ne contenait que des traces de nitrocellulose ; de même un PBN_1 dans l'alcool méthylique nous a donné un liquide synérétique très pauvre en nitrocellulose ; la synérèse ne donne donc pas un collodion aussi riche que celui que le solvant aurait formé à la température ordinaire avec la partie soluble de la nitrocellulose initiale.

***

Bien que, dans la fabrication de la poudre B, la quantité de solvant soit loin de celle qui est pratiquement nécessaire pour assurer la transformation du CP soluble en collodion, bien que, aussi, la pâte de poudre B ne contienne que 30

(1) *Traité de biocolloïdologie*, 1932, t. III, p. 308.

à 40 % de soluble dans le dissolvant employé, on peut se demander si l'abaissement de température qui favorise la dispersion du CP_2 n'a pas une action bienfaisante sur la facilité d'étirage des poudres B, c'est-à-dire s'il ne permet pas leur étirage sous une pression moins forte.

Nous avons fait quelques essais pour étirer dans une presse de laboratoire des cylindres de pâte de poudre B qui avaient été placés dans des bocaux hermétiques que nous avons conservés les uns à la température du laboratoire, les autres dans le frigorifère de notre machine à glace.

Ces essais n'ont pas été probants.

G. — Variation du taux de soluble par séchage de la nitrocellulose.

Lorsqu'on chauffe une nitrocellulose, son taux d'azote diminue, et sa solubilité dans un solvant partiel varie.

Nous avons fait les mesures suivantes :

1° Un CP_1 déstabilisé par chauffage à 108°5 jusqu'à résistance de moins d'une heure, c'est-à-dire chauffé dans les conditions normales de l'épreuve à 110, a donné au nitromètre :

avant chauffage, 207,9 cm^3 de NO ;
après (50 h.), 201,8.

et comme taux de soluble dans l'éther à 56 B :

avant chauffage, 7,0 ;
après, 52,7.

2° Un CP_2 déstabilisé par chauffage à 108°5 jusqu'à résistance de moins d'une heure a donné :

avant chauffage, 187,2 ;
après (37 h.), 177, 2.

Le taux de soluble dans l'éther à 56° a *diminué* en passant de 98 à 92,7.

3° Un CP_1 déstabilisé dans les mêmes conditions a donné comme taux de soluble :

	Avant	Après
Alcool éthylique à 95.....	1,5	2,4
Alcool méthylique à 96,5.....	3,9	15,0

Comme pour mesurer un taux de soluble, il faut sécher la nitrocellulose afin de connaître son poids à l'état sec,

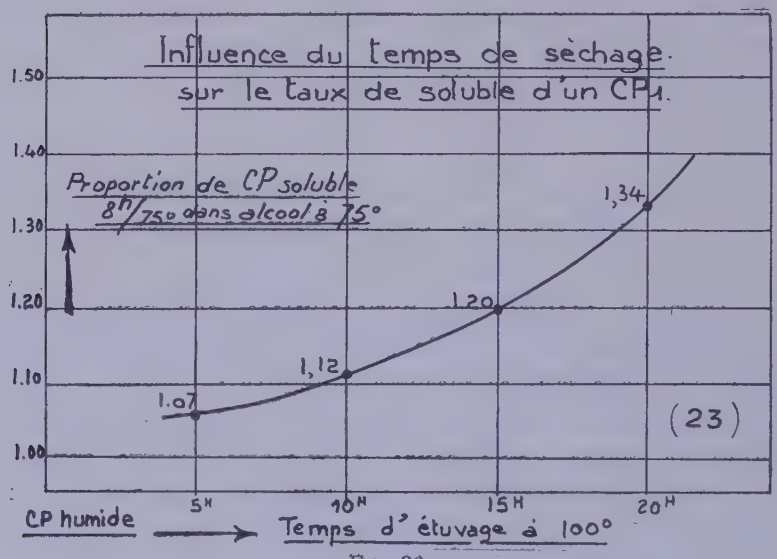


Fig. 23.

on n'aura jamais un taux de soluble absolu : le taux de soluble dépendra des conditions du séchage (voir le graphique 23) et, pour comparer divers taux de soluble, il conviendra d'éliminer l'influence de ce séchage en séchant de façon uniforme tous les échantillons.

***

La déstabilisation des CP par chauffage augmente leur taux de soluble dans l'alcool ; on s'est demandé si l'amélioration de stabilité produite par l'ancien radoubage des poudres (trempage dans un bain d'alcool additionné ou non d'alcool

amylique) ne provenait pas de l'élimination par le bain alcoolique d'une partie de la fraction soluble dans l'alcool.

Il n'en est rien : le taux de soluble dans l'alcool d'une poudre est pratiquement invariable avant et après radoubage (1), parce que, lorsqu'on met dans de l'alcool à 90°, à la température de 40°, pendant plusieurs jours, de la poudre contenant par exemple 5 % de coton-poudre soluble dans cet alcool, la diffusion du coton-poudre soluble de la poudre dans l'alcool ne se produit pratiquement pas, et l'alcool sort du radoubage exempt de nitrocellulose.

H. — Variation du taux de soluble dans un mélange avec la composition du mélange.

Matteoschat (2) a étudié le taux de soluble d'une nitrocellulose fortement nitrée dans les mélanges d'alcool éthylique absolu et d'éther.

Atsuki (3) a étudié la dispersion des nitrocelluloses dans l'alcool éthylique à divers degrés.

Nous avons étudié le taux de soluble d'un CP_1 et d'un CP_2 dans l'alcool à divers degrés, puis dans les mélanges d'alcool, d'éther et d'eau (4).

---

(1) Dalbert et Lacape, essais non publiés.
(2) *Z. f. d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1914, p. 105.
(3) *J. Fac. Eng. Tokyo*, résumé dans *Journ. of the Chem. Soc.*, 1925, 128, p. 1044.
(4) En collaboration avec Thomas, 1926, travail non publié.

Taux de soluble dans l'alcool à divers degrés.

Voici les résultats trouvés pour un CP_1 :

Degré G. L. de l'alcool	% alcool absolu en poids	Non décarbonaté à 0,45 % de CO^3Ca courbe 1	Décarbonaté à 0,045 % de CO^3Ca courbe 2
0	0	0,55	0,286-0,281
25	20,46	0,62	0,42 -0,43
54	46,32	0,81-0,86	0,70 -0,75
70	62,50	1,17-1,23	» »
85	79,50	1,44-1,48	1,48 -1,56
90	85,75	1,57	» »
95,4	93,02	1,68-1,71	1,91 -1,96
98	96,84	1,80	2,14

Solubilité du CO^3Ca.

Degré de l'alcool	Poids de CO^3Ca soluble dans 100 gr. de solvant	% de taux de soluble représenté dans le CP par la dissolution du CO^3Ca
0	0,012	0,36
10	0,011	0,32
20	0,009	0,26
40	0,007	0,20
60	0,006	0,12.
75	0 001	0 03

Sur le graphique 24 sont indiquées : en traits pleins, les courbes I et II des taux de soluble des deux CP non corrigés de la quantité de CO^3C entrée en solution ; en traits pointillés, les courbes I corrigée et II corrigée pour lesquelles on a déduit du taux de soluble trouvé la part qui provient de l'entrée en solution du CO^3Ca dans l'alcool.

Comme on a employé 5 grammes de CP pour l'essai II, ce CP, décarbonaté, contient seulement 0 g. 0023 de CO^3Ca, soit environ 0 g. 0019 pour 100 grammes de solvant ; la

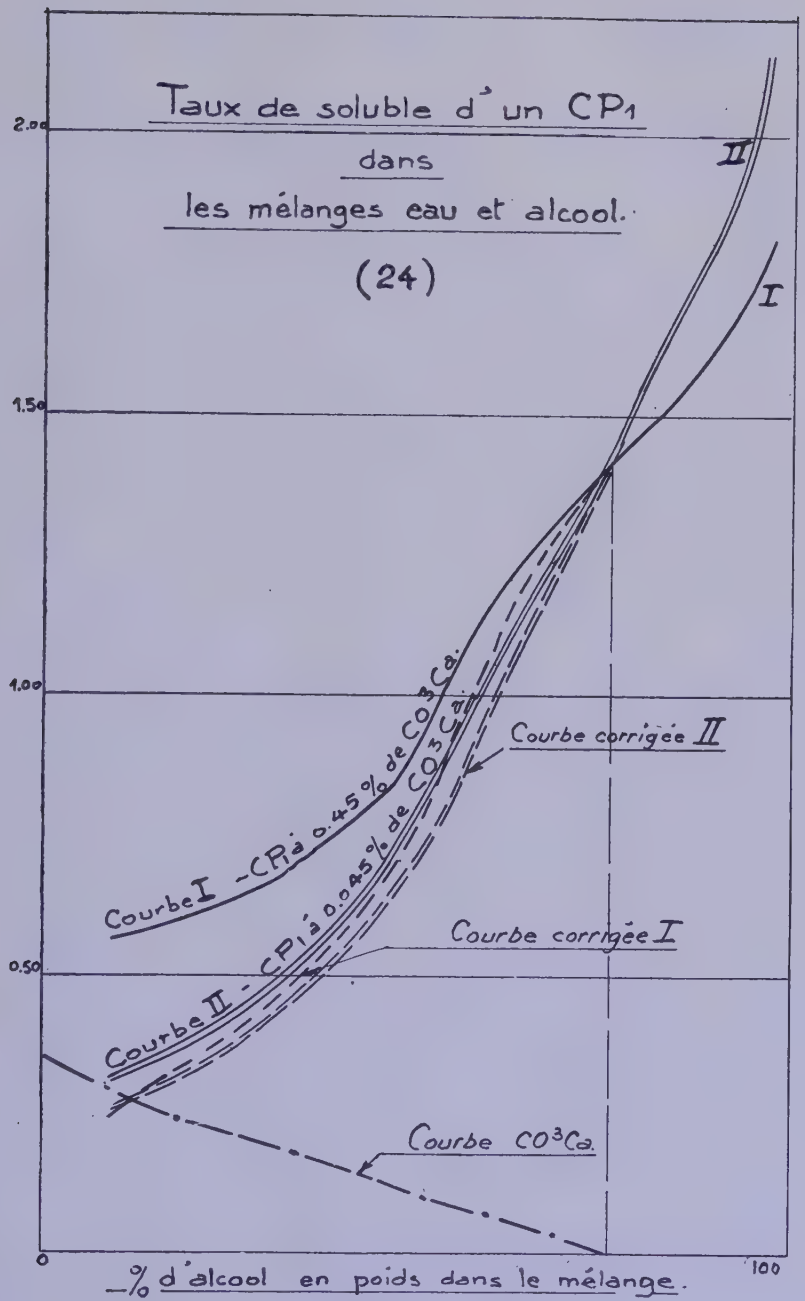

Taux de soluble d'un CP1
dans
les mélanges eau et alcool.
(24)
2.00
1.50
1.00
0.50
0
100
II
I
Courbe I - CP à 0.45% de CO3Ca
Courbe II - CP à 0.45% de CO3Ca
Courbe corrigée II
Courbe corrigée I
Courbe CO3Ca.
% d'alcool en poids dans le mélange.

FIG. 24.

déduction à faire sur les ordonnées pour passer de II à II corrigée est donc constante jusqu'au degré 75 environ.

Sur les graphiques on n'a pas reporté les points correspondants à l'eau pure, car, par suite, pensons-nous, d'une erreur de mesure, le graphique indiquerait que le CP_1

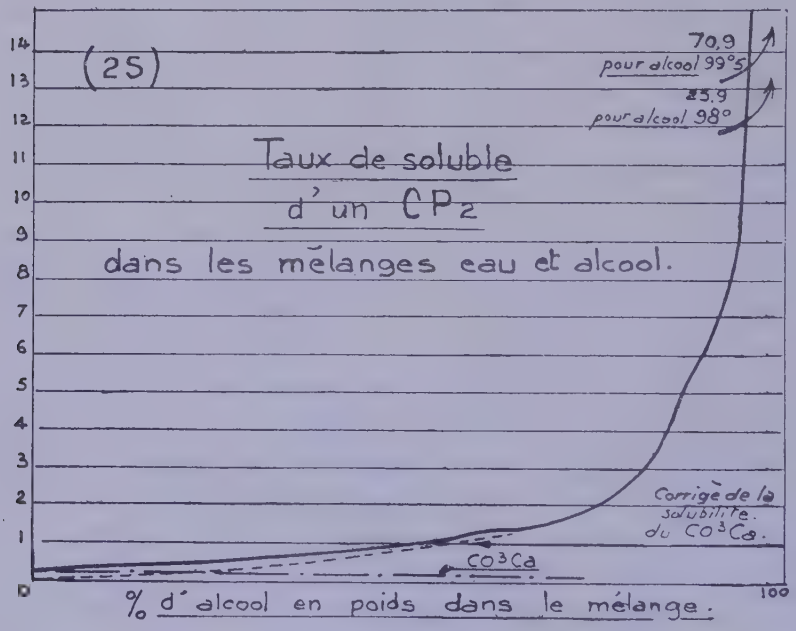


Fig. 25.

décarbonaté est soluble dans l'eau, ce qui semble improbable.

Nous n'avons pas découvert l'erreur commise, pis encore, nous avons, en reprenant les essais sur un autre CP_1, décarbonaté à 0,02 % de CO^3Ca, trouvé encore une fois que ce CP_1 paraissait avoir une légère fraction soluble dans l'eau.

Cependant, sur un CP_2, nous n'avons trouvé aucune fraction soluble dans l'eau.

Voici les résultats obtenus pour ce CP_2 :

Degré G. L.	% en poids alcool	Taux de soluble	Degré G. L.	% en poids alcool	Taux soluble
0	0	0 35	75	67 93	14 8
10	8,05	0,35	80	73,59	1,69
20	16,28	0,40	85	79,50	2,55
40	33,39	0,58	90	85,75	5,06
50	42,52	0,81	92,5	89,04	6,24
60	52,20	0,94	95,4	93,02	8,44
65	57,24	1,18	98	96,84	23,86
70	62,50	1,33	99,5	99,19	70,95

Ils sont représentés par la courbe en traits pleins du graphique 25.

En diminuant la solubilité du CO^3Ca dans l'eau du taux de soluble total de CP_2, on obtient la courbe en pointillé.

Pour un autre CP^2, on a également trouvé un taux de soluble nul dans l'eau.

Précisons comment nous tenions compte de la solubilité du CO^3Ca pour établir les courbes corrigées.

Soit un CP à 0,4 % de CO^3Ca : on a trouvé par exemple que 100 grammes de solvant dissolvent 0 g. 012 de CO^3Ca.

Les 150 cm^3 ou $(150 \times d)$ grammes employés dans l'essai dissoudront x grammes, x étant donné par la formule :

$$100x = 0{,}012 \times 150 \times d.$$

Comme x correspond à 5 grammes de CP, y, qui correspondra à 100 grammes, est donné par la formule :

$$y = \frac{0{,}012 \times 150 \times d \times 100}{100 \times 5} = 0{,}12 \times 30\, d.$$

Taux de soluble dans les mélanges ternaires (alcool, éther, eau).

En principe, nous avons opéré sur 1 gramme de CP et 150 cm^3 de solvant ; pour des raisons de commodité, nous avons adopté pour la dissolution deux chauffages de 8 heures

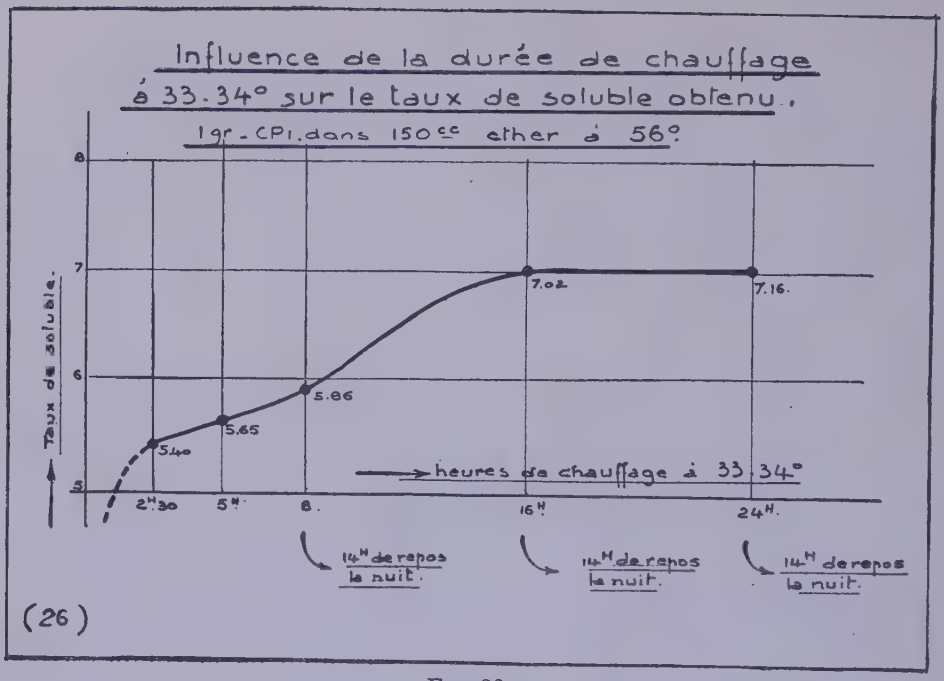

Influence de la durée de chauffage
à 33.34° sur le taux de soluble obtenu.
1 gr - CP1. dans 150 cc ether à 56°
Taux de soluble.
8
7
6
5
5.40
5.65
5.86
7.02
7.16.
heures de chauffage à 33.34°
2H30
5H
8.
16H
24H.
14H de repos la nuit.
14H de repos la nuit.
14H de repos la nuit.
(26)

FIG. 26.

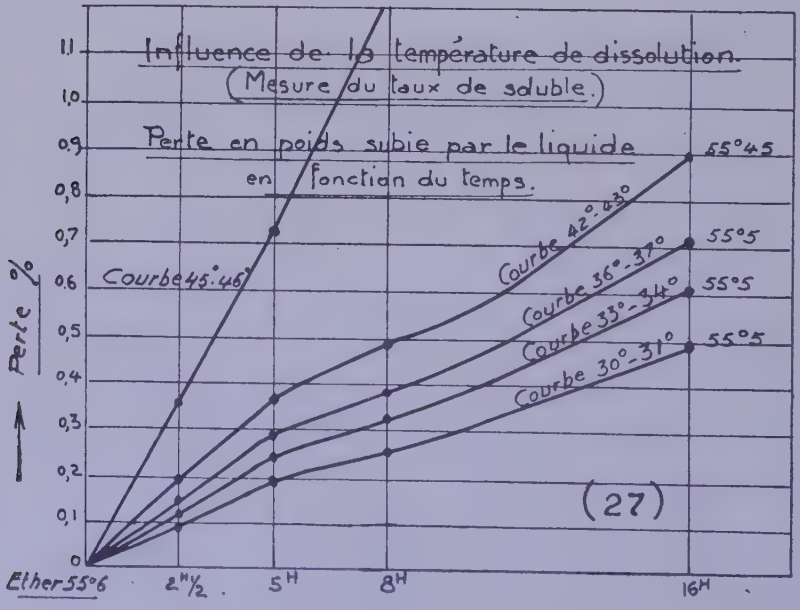

Influence de la température de dissolution.
(Mesure du taux de soluble.)
Perte en poids subie par le liquide
en fonction du temps.
Perte %
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Courbe 45°-46°
Courbe 42°-43°
Courbe 36°-37°
Courbe 33°-34°
Courbe 30°-31°
55°45
55°5
55°5
55°5
(27)
Ether 55°6
2H1/2
5H
8H
16H

FIG. 27.

au bain-marie à 33-34°, au réfrigérant ascendant, séparés par une nuit de repos pendant laquelle les ballonnets sont séparés des réfrigérants et bien bouchés au liège.

Les essais portés sur le graphique 26 montrent que cette durée de chauffage donne, au moins pour les faibles taux de soluble, un résultat à peu près certain ; d'autre part, le graphique 27 indique que les pertes de dissolvant pendant le chauffage sont faibles, et par suite qu'on peut considérer la composition du dissolvant comme ne variant pas pendant un essai comme d'un essai à l'autre.

Le poids de solvant introduit est connu par la prise de densité et la mesure du volume du ballon jaugé.

Après les 16 heures de chauffage, on laisse le ballonnet au repos une nuit, puis on décante le liquide (on pourrait difficilement filtrer à cause des pertes d'éther) ; les liquides étaient toujours parfaitement clairs, sauf pour les mélanges contenant de l'alcool faible à 43°.

Voir aux tableaux des pages 126 et 127, les résultats obtenus.

Les graphiques 28 et 29 représentent ces résultats.

On remarquera :

1° La rapidité avec laquelle le taux de soluble des CP_1 et surtout des CP_2 augmente lorsqu'on ajoute un peu d'alcool à l'éther.

2° Que le CP_1 et le CP_2 sont partiellement solubles dans l'éther *industriel* que nous avons employé après simple rectification.

Cette solubilité partielle relativement élevée : 0,7, tient certainement à ce que notre éther contient un peu d'alcool.

3° Qu'avec l'alcool à 60°, comme d'ailleurs avec tous les mélanges susceptibles de donner avec l'éther des mélanges se séparant en deux couches, on ne peut évaluer le taux de soluble que lorsque les mélanges sont homogènes ; les graphiques 28 et 29 ont ainsi deux points d'arrêt A et B.

4° Que pour le CP_2, nous n'avons pas déterminé toute la courbe relative à l'alcool à 92°6 : ceci tient à ce que le manque

	Alcool	Ether 65°6	Composition élémentaire en poids : Alcool absolu	Ether anhydre	Eau	CP_2 : 1er essai	CP_2 : 2e essai	CP_1 : 1er essai	CP_1 : 2e essai
	100	»	»	»	»	55,2	»	3,2	»
	90	10	89,04	9,95	1,01	100	»	4,6	»
	80	20	79,15	19,90	0,95	100	»	5,9	»
a) Alcool	70	30	69,25	29,85	0,90	100	»	6,7	»
98°95.	60	40	59,36	39,80	0,84	100	»	9,2	»
(98,93 %	50	50	49,47	49,75	0,78	99,6	»	12,6	»
alcool ab-	45	55	»	»	»	»	»	13	»
solu).....	40	60	39,57	59,70	0,73	100	»	12,4	»
	30	70	29,68	69,65	0,67	100	»	9,4	»
	20	80	19,79	79,60	0,61	100	»	5,8	»
	10	90	9,89	89,55	0,56	98,6	»	2,6	»
	90	10	83,34	9,95	6,71	43,3	42,5	2,4	2,4
	80	20	74,08	19,90	6,02	97,01	»	3,4	3,5
b) Alcool	70	30	64,82	29,85	5,33	100	99,6	5,1	4,9
95°1.	60	40	55,56	39,80	4,64	98,3	98,1	6,6	6,6
(92,5 % al-	50	50	46,30	49,75	3,95	99,2	98,8	8,3	»
cool absolu)	40	60	37,04	59,70	3,26	98,8	99,4	10,3	10
lu).....	(1)36	64	33,336	63,68	2,984	98,6	98,6	9,8	9,8
	30	70	27,78	69,65	2,57	98,0	98,2	9,2	9
	20	80	18,52	79,60	1,88	97,6	98,6	5,9	5,2
	10	90	9,26	89,55	1,19	99,0	98,6	1,9	1,9
	10	90	8,92	89,55	1,53	97,7	»	4,31	»
c) Alcool	20	80	17,83	79,60	2,57	100	»	8,3	»
92°6.	30	70	26,75	69,65	3,60	100	»	11,5	»
(89,17 %	40	60	35,67	59,70	4,63	100	»	10,9	»
alccol ab-	50	50	44,58	49,75	5,67	100	»	7,8	»
solu).	60	40	53,50	39,8	6,7	100	»	5,9	»
	90	10	71,87	9,95	18,18	3,0	3,0	1,5	1,6
	80	20	63,89	19,90	16,21	21,9	19,8	2,4	2,5
d) Alcool	70	30	55,90	29,85	14,25	78,8	86,8	3,1	3,3
85°3.	60	40	47,92	39,80	12,28	100	100	5,2	5,3
(79,86 %	50	50	39,93	49,75	10,32	100	100	7,1	6,6
alcool ab-	40	60	31,94	59,70	8,36	100	100	9,9	9,8
solu). ..	30	70	23,96	69,65	6,39	100	99,8	13,1	12,5
	20	80	15,97	79,60	4,43	100	100	11,7	12,3
	10	90	7,99	89,55	2,46	98,9	99,6	6,0	5,6

(1) C'est l'éther à 56°B.

	% m Alcool	% m Ether à 65°5	Composition élémentaire en poids			CP_2		CP_2	
			Alcool absolu	Ether anhydre	Eau	1er essai	2e essai	1er essai	2e essai
Éther 65°5. (99,5 % éther anhydre) ...	»	»	»	»	»	0,63	0,67	0,7	0,7
e) Alcool 75°6. (68,6 % alcool absolu).....	90	10	61,74	9,95	28,31	2,5	2,4	1,5	1,5
	80	20	54,88	19,90	25,22	11,2	8,9	2,5	2,5
	70	30	48,02	29,85	22,13	29,9	22,7	3,2	3,1
	60	40	41,16	39,80	19,04	99,8	98,8	4,4	4,5
	50	50	34,30	49,75	15,95	100	100	5,9	5,6
	40	60	27,44	59,70	12,86	100	100	8,8	7,9
	30	70	20,58	69,65	9,77	100	100	11,6	11,3
	20	80	13,72	79,80	6,88	100	100	12,7	13,3
	10	90	6,86	89,55	3,59	100	100	8,1	7,1
f) Alcool 60°3. (52,5 % alcool absolu).....	90	10	47,25	9,95	42,80	1,4	1,5	1,6	1,8
	80	20	42,00	19,9	38,1	8,6	6,3	2,5	2,1
	70	30	36,75	29,85	33,4	6,6	7,9	3,0	3,0
	60	40	31,5	39,8	28,7	7,8	8,9	3,4	3,5
	52	48	27,3	47,76	24,94	13,1	17,6	5,6	5,3
	3	97	1,57	96,52	0,48	40,0	47,8	1,1	1,2
g) Alcool 43°. (36,08 % alcool absolu).....	90	10	32,47	9,95	57,58	1,4	»	1,4	1,4
	80	20	28,86	19,90	51,24	2,8	3,0	3,2	»
	76	24	27,42	23,88	48,70	3,0	»	2,8	»
	2	98	0,72	97,51	1,77	27,6	»	0,9	0,9
h) Alcool 20°. (16,28— % alcool absolu).	7,5	92,5	1,22	92,04	6,74	42,0	»	1,41	»

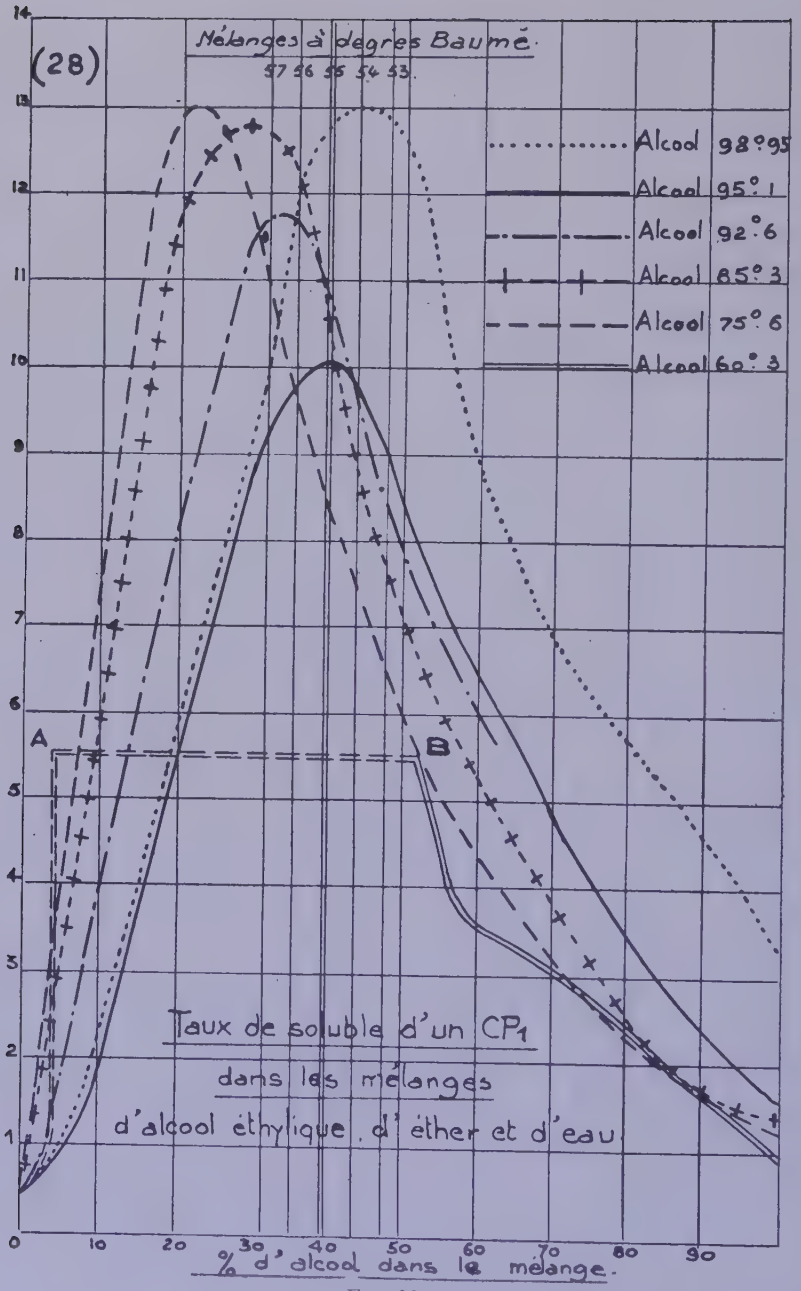

(28)
Mélanges à degrés Baumé.
57 56 55 54 53.
Alcool 98°95
Alcool 95°1
Alcool 92°6
Alcool 85°3
Alcool 75°6
Alcool 60°3
A
B
Taux de soluble d'un CP1
dans les mélanges
d'alcool éthylique, d'éther et d'eau.
% d'alcool dans le mélange.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

Fig. 28.

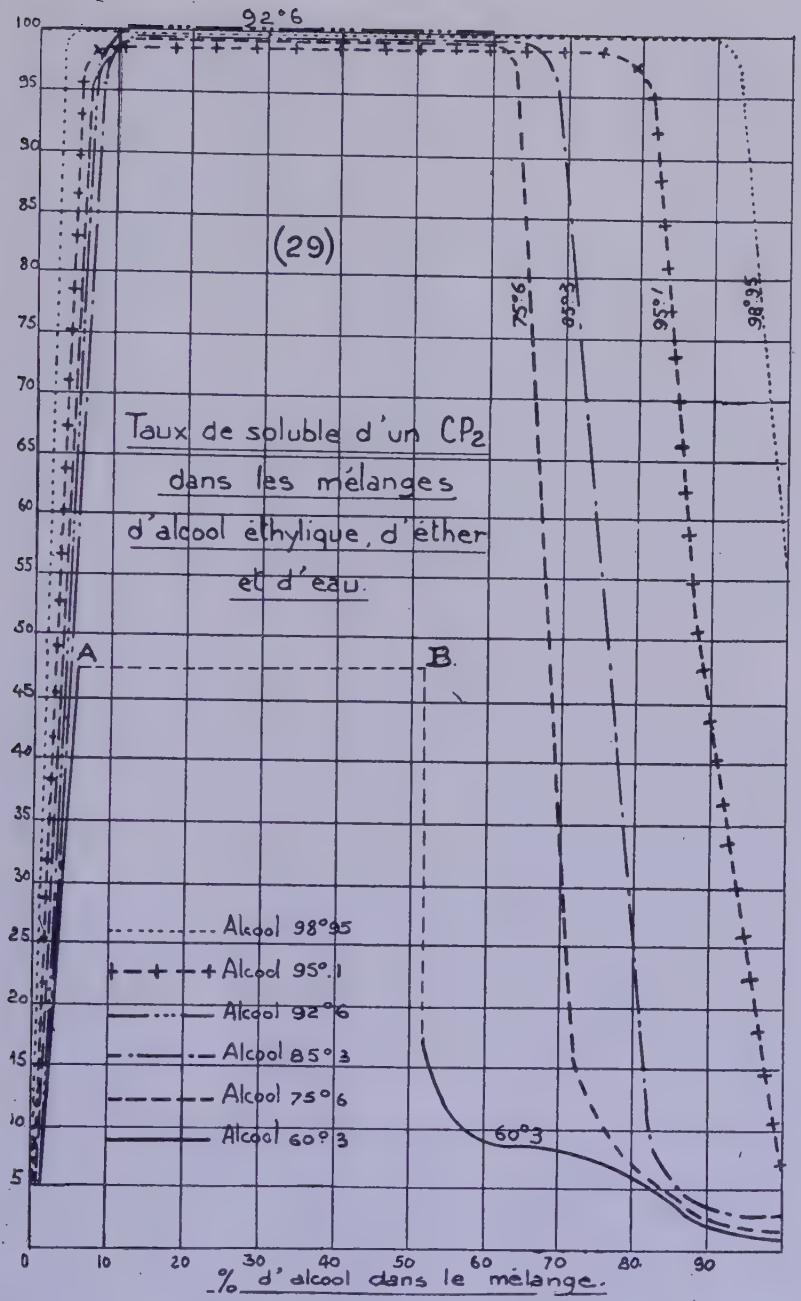

92°6
(29)
75°6
85°3
95°1
98°35
Taux de soluble d'un CP_2
dans les mélanges
d'alcool éthylique, d'éther
et d'eau.
A
B
60°3
Alcool 98°35
Alcool 95°1
Alcool 92°6
Alcool 85°3
Alcool 75°6
Alcool 60°3
% d'alcool dans le mélange.

FIG. 29.

de temps ne nous a pas permis de reprendre certaines mesures suspectes.

Nous avons aussi déterminé le taux de soluble d'un CP_1

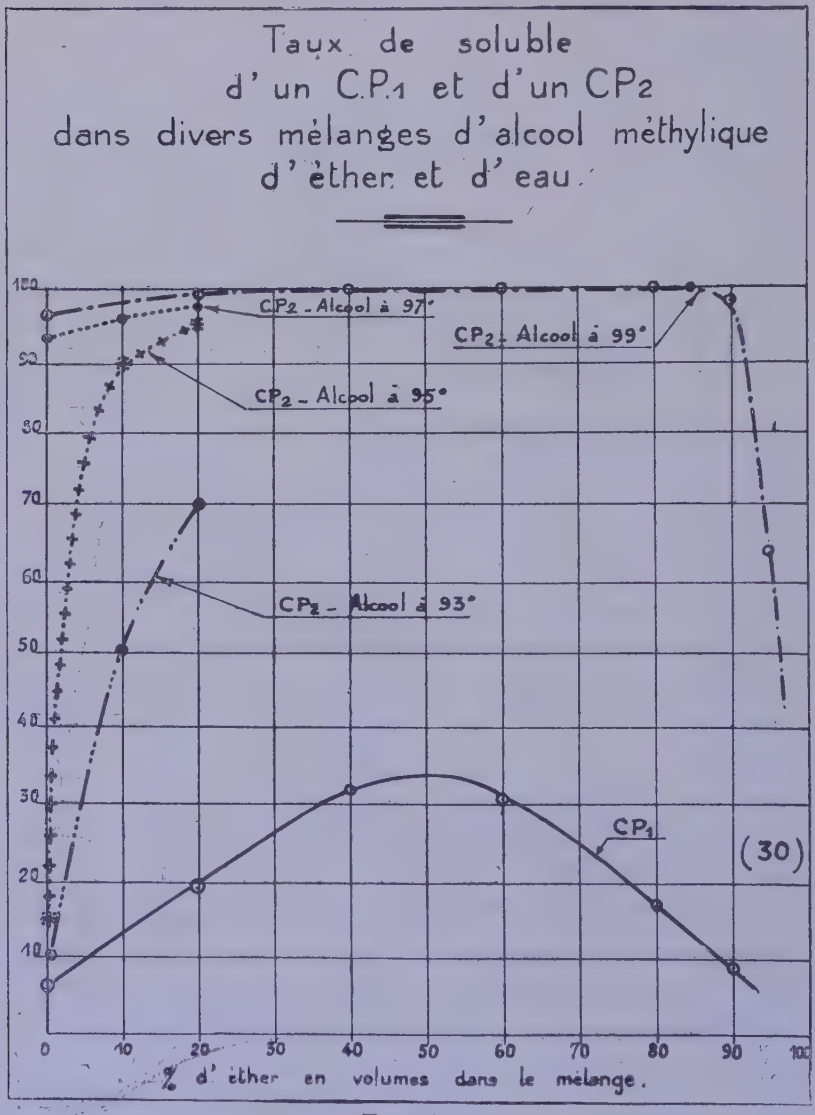


Fig. 30.

et d'un CP_2 dans certains mélanges d'eau, d'alcool méthylique et d'éther (graphique 30) ; les résultats diffèrent assez sen-

siblement des nombres analogues déterminés par Blanchard (1), ce dont on ne saurait s'étonner, car, alors que le taux de soluble dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther varie peu d'un CP_1 à un autre CP_1, cette variation peut être très grande pour les mélanges d'alcool méthylique et d'éther

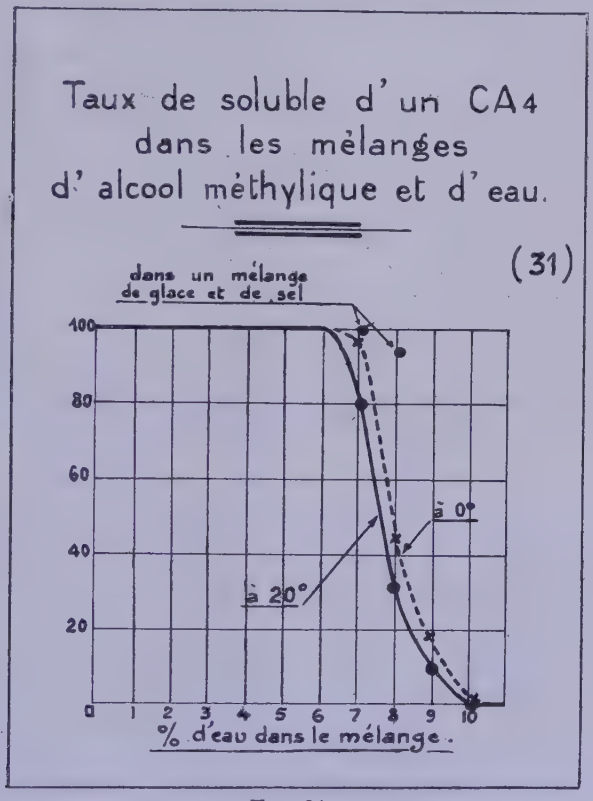


Fig. 31.

(par exemple dans les mélanges à volumes égaux de ces deux liquides, certains CP_1 ont 35 % de soluble, d'autres 90 %).

Le graphique 31 donne le taux de soluble d'un CA_4 dans les mélanges d'alcool méthylique et d'eau à 0° et à 20° et aussi deux mesures isolées à — 16° environ.

Le graphique 32 donne les taux de soluble que nous avons

(1) 1925, travail non publié.

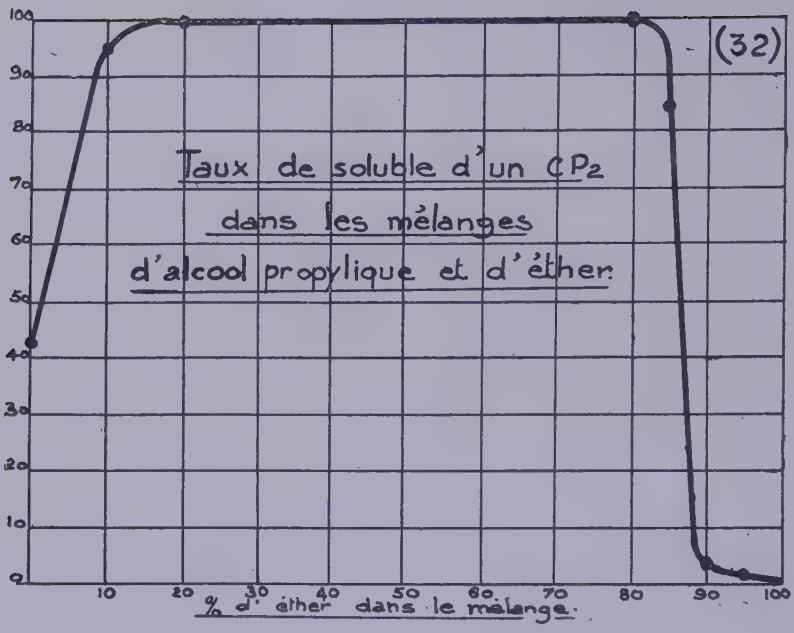

(32)
Taux de soluble d'un CP2
dans les mélanges
d'alcool propylique et d'éther
% d'éther dans le mélange.

FIG. 32.

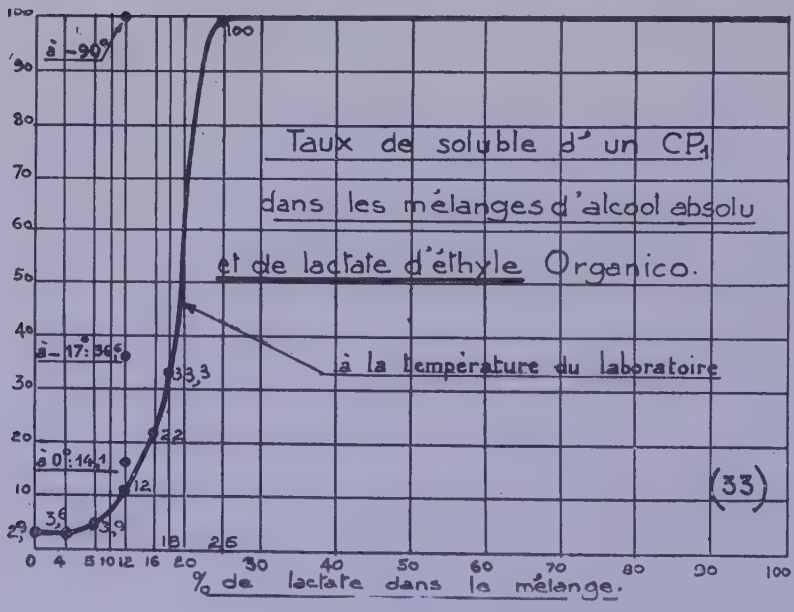

à -90°
à -17°: 36,6
à 0°: 14,1
Taux de soluble d'un CP1
dans les mélanges d'alcool absolu
et de lactate d'éthyle Organico.
à la température du laboratoire
(33)
% de lactate dans le mélange.

FIG. 33.

trouvés pour un CP_2 dans les mélanges d'alcool propylique et d'éther (mesures faites à la température de l'eau courante).

Le graphique 33 donne nos résultats pour un CP_1 et les mélanges d'alcool absolu et de lactate d'éthyle industriel

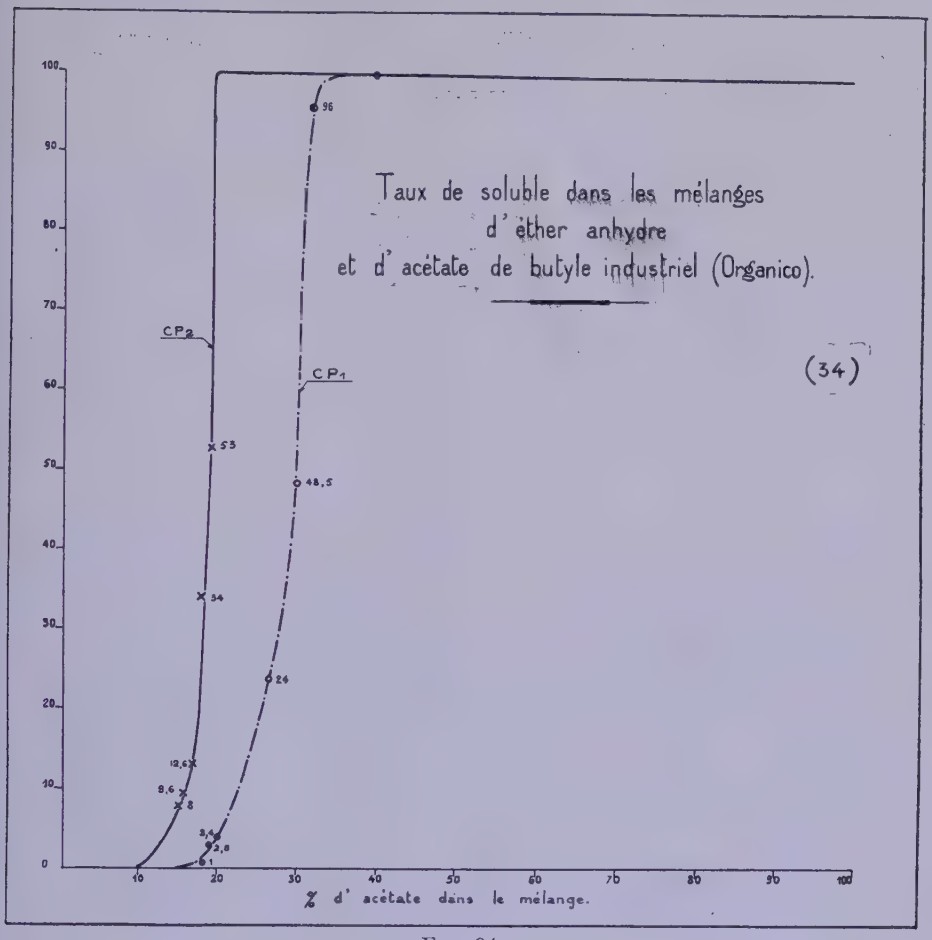


Fig. 34.

(Organico) (mesures faites à la température du laboratoire).

Nous donnons aussi les résultats pour un CP_1 et un CP_2 et le mélange d'acétate de butyle industriel (Organico) et d'éther anhydre ; sur les nombres ci-après qui ont servi à établir le graphique 34, on verra combien un faible change-

ment de composition du mélange fait varier le taux de soluble :

COMPOSITION DU MELANGE		TAUX DE SOLUBLE (t=17 à 20°)	
Ether anhydre	Acétate de butyle	CP_1	CP_2
0	100	100	100
25	75	100	»
40	60	100	»
60	40	100	100
68	32	96	»
70	30	48,5	»
72	28	42,7	»
74	26	24	»
76	24	7,6	»
78	22	4,6	100
80	20	3,4	100
81	19	0	53
82	18	2,8	34
83	17	1	12,6
84	16	traces	9,6
85	15	0	8
90	10	0	0
100	0	0	0

Enfin nous indiquons sur le graphique 35 les taux de soluble d'un CP_1 BFP dans le mélange d'acétone et d'alcool éthylique absolu en le rapprochant du graphique donné par Trogus et Hess (1) pour le même mélange et une nitrocellulose (trinitroramie : azote 13,6 %) analogue à celle que nous avons utilisée.

I. — Équilibre de la nitrocellulose et du bain de nitration.

Berl et Klaye (2) ont indiqué que lorsqu'on place dans un mélange sulfonitrique M_1 une nitrocellulose, celle-ci se

(1) Trogus, Tomonari et Hess, *Z. für physikalische Chemie*, 1932, Heft 4/5, p. 351.

(2) *Z. f. d. g. Schiess und Sprengstoffwesen*, 1907, p. 403,

surnitre ou se dénitre (1) de façon à donner une nitrocellulose à taux d'azote voisin de la nitrocellulose qu'on obtiendrait par nitration directe dans ce bain M^1 ; comme le taux d'azote, pour une durée de nitration suffisante, dépend non pas de la composition initiale M_1 du mélange, mais de sa composition finale M_1f, nous dirons donc plus exactement qu'une nitro-

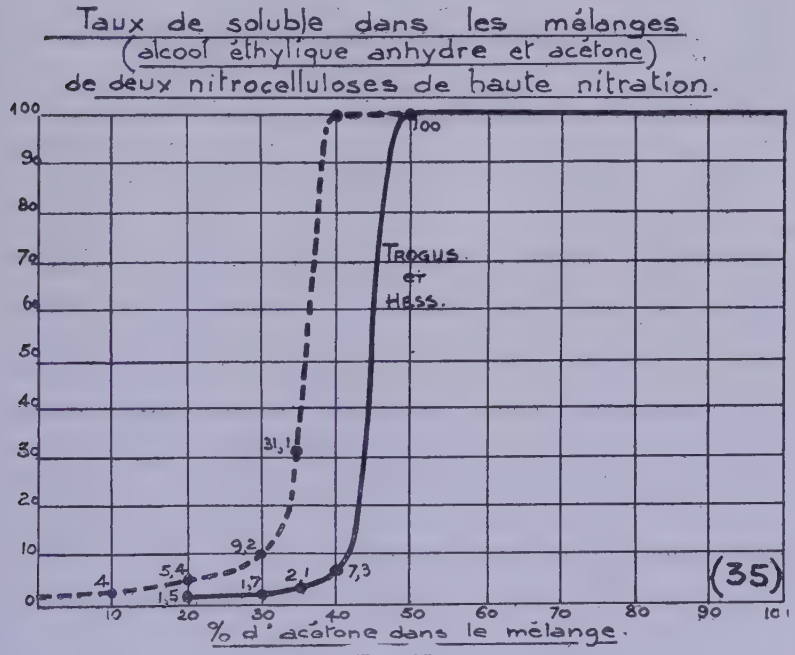


FIG. 35.

cellulose placée dans un bain, qui, après un temps suffisant (quelques heures à 30°), prend la composition M_1f, se surnitre ou se dénitre de façon à acquérir un taux d'azote voisin de celui de la nitrocellulose obtenue par nitration directe de la

(1) De Chardonnet avait breveté la dénitration partielle de la nitrocellulose par trempage dans un bain d'acide nitrique.

D'autre part, la dénitration de la nitrocellulose par contact avec un mélange sulfonitrique plus riche en eau que celui qui a servi à la fabriquer est un fait courant de la fabrication du coton-poudre par le procédé par déplacement (Thomson) où la nitrocellulose est en contact d'abord avec le bain nitrant, puis avec des couches successives de sulfonitrique de teneur rapidement croissante en eau ; cette dénitration inhérente au procédé gêne pour obtenir des nitrocelluloses à taux d'azote élevé.

cellulose dans un bain M_2 donnant après le même temps la composition $M_1 f$.

Le taux d'azote des nitrocelluloses dénitrées est un peu supérieur à celui des nitrocelluloses obtenues par nitration directe.

Ce dernier résultat a été confirmé par les essais de Miles et Milbourn (*J. phys. chem.*, 1930, p. 2.594).

Berl et Klaye ont comparé les solubilités et les viscosités, d'une part, des nitrocelluloses obtenues par nitration directe ; d'autre part, des nitrocelluloses surnitrées ou dénitrées.

Ils ont trouvé en particulier qu'une nitrocellulose surnitrée avait une viscosité inférieure (d'ailleurs de manière très irrégulière) à celle de la même nitrocellulose obtenue par nitration directe.

Bonnet et Demougin (1) ont repris les essais de Berl et Klaye et établi que par surnitration ou dénitration on arrive au même taux d'azote que par nitration directe à condition que le mélange sulfonitrique ne soit pas trop riche en eau ; avec un mélange assez riche en eau (bain nitrant à 20 % d'eau pour CA_4), ils ont observé qu'après une durée de séjour assez longue dans le mélange, la nitrocellulose dénitrée se désagrège et parvient à une teneur en azote inférieure à celle de la nitrocellulose nitrée directement.

Ils n'ont pas fait de mesures de taux de soluble ou de viscosité.

Enfin Berl et Otto Hefter (2) ont repris ceux des essais de Berl et Klaye qui comportent une dénitration et sont arrivés aux mêmes résultats que ces auteurs.

Nous avons repris les essais de Berl et Klaye sur un CP_1 BFP et un CP_2.

Mélanges employés :

	SO^4H^2	NO^3H	H^2O
M_1	65,8	24,5	9,7
M_2	60,0	22,1	17,9

(1) *Mémorial des poudres*, 1930, p. 147.
(2) *Cellulosechemie*, n° 5, 1933, p. 65.

Valeur du rapport :

$$\frac{\text{cellulose}}{\text{mélange nitrant}} = 0{,}015.$$

Durée de séjour dans le mélange : 48 heures.
Nous avons obtenu les résultats suivants :

		Produit obtenu	TAUX d'azote	TAUX DE SOLUBLE DANS l'éther à 56° B	TAUX DE SOLUBLE DANS l'alcool à à 95	TAUX DE SOLUBLE DANS l'alcool méthylique	Viscosité en solution acétonique à 2 %
M_1	Nitration de linters.....	A	13,5	10,2	0,6	3,8	130 s.
	Surnitration CP_2 c'est-à-d. de B.....		13,3	11,4	1,0	5,9	115 s.
M_2	Nitration de linters.....	B	non mesurée	98	5,6	97	20 s.
	Dénitration de CP_1 BFP, c'est-à-dire de A		»	95,5	4,1	non mesuré	24 s.

Les différences que nous avons relevées entre les taux de soluble et les viscosités du produit nitré directement et du produit dénitré ou surnitré sont dans le sens indiqué par Berl et Klaye, mais beaucoup moins notables que celles trouvées par ces chercheurs.

Comme d'ailleurs l'examen des résultats donnés par ces auteurs montre que plusieurs de leurs mesures ont été faites après des durées de nitration que l'on peut regarder comme insuffisantes, nous croyons pouvoir conclure que, au moins pour les nitrocelluloses voisines du CP_1 et du CP_2, il y a, à tous points de vue, équilibre entre la nitrocellulose et le bain de nitration.

Comme l'a montré Demougin, cette conclusion ne saurait être étendue sans réserves à tous les taux d'azote inférieurs au CP_2.

Solubilité, gonflement et gélatinisation.

Nous avons appelé *taux de soluble* d'une nitrocellulose (nous entendons d'un mélange donné) le poids de nitrocellulose que l'on peut extraire par un contact prolongé de 100 grammes de cette nitrocellulose avec un excès du solvant qui ne peut la dissoudre complètement.

La définition générale de la solubilité conduirait à désigner par *solubilité* d'une nitrocellulose dans un de ses solvants complets le poids maximum de cette nitrocellulose que peuvent dissoudre 100 grammes de solvant.

Cette définition ne paraît pas correspondre à une réalité physique, et en tout cas elle ne correspond pas à quelque chose de mesurable.

Si en effet on considère une nitrocellulose et un de ses solvants complets et qu'on dissolve dans 100 grammes du solvant des poids successifs égaux de nitrocellulose, on obtient des collodions dont la viscosité croît très rapidement, jusqu'à une valeur suffisante pour qu'aucun appareil de mesure usuel ne permette de la déterminer ; la dispersion des additions successives est de plus en plus pénible et nécessite des agitations de plus en plus prolongées ; cependant on a l'impression qu'aucune limite n'existe et qu'on parviendra toujours à disperser chaque addition.

Même si l'on n'y parvenait pas et que la limite, c'est-à-dire la « solubilité », existe, on ne conçoit pas de moyens pour tenter de la déterminer.

C'est probablement ce qui a décidé tout le monde à désigner en général par solubilité (löslichkeit, solubility, solubilidade rozpuszczalnosc) ce que nous avons appelé taux de soluble ; nous conserverons cependant ce dernier terme.

***

Nous dirons maintenant quelques mots du *gonflement*

et de la *gélatinisation* de la nitrocellulose qui ont des rapports assez étroits avec le taux de soluble.

Si on met une nitrocellulose dans un tube à essai, qu'on y verse de l'eau et qu'on tape légèrement sur le tube pour rendre horizontale la surface de la nitrocellulose, la hauteur occupée par celle-ci reste invariable, quel que soit le temps pendant lequel on l'observe : le phénomène est le même si, au lieu d'eau, on a mis dans le tube un liquide dans lequel la nitrocellulose est insoluble. Si au contraire la nitrocellulose est partiellement soluble dans le liquide, elle gonfle et arrive à occuper un volume qui dépasse facilement dix fois le volume primitif.

Lorsque le liquide est un solvant complet, la partie gonflée devient peu à peu translucide et les fibres de nitrocellulose disparaissent ; cette dispersion ne se produit en général que lentement et doit être facilitée par une agitation plus ou moins énergique suivant les corps en présence.

On peut, avec Thomas (1), appeler *coefficient de gonflement* dans un solvant l'augmentation apparente de volume subie par un gramme de nitrocellulose mis en contact avec un volume donné de solvant.

On peut aussi, avec Desmaroux (2), caractériser cette propriété par le *coefficient d'absorption* ainsi déterminé : 1 g. 5 de la nitrocellulose est mis pendant 24 heures en digestion dans 25 cm^3 du solvant partiel considéré ; après digestion, le tube est contrifugé ; l'excès du liquide est décanté dans une éprouvette graduée ; c'est le volume de ce liquide décanté qui constitue le coefficient d'absorption.

Thomas a vérifié avec un CP_1 et divers mélanges ternaires d'alcool, d'éther et d'eau que les graphiques donnant les deux coefficients suivant la composition des mélanges sont à peu près identiques, ce qui revient à dire que la fibre retient aussi

(1) *Mémorial des poudres*, 1932, p. 115.
(2) *Loc. cit.*

énergiquement le dissolvant qu'elle a absorbé, quelle que soit la composition du mélange.

Il paraît possible d'admettre qu'il en sera de même lorsqu'on compare des séries de nitrocelluloses et que la comparaison de leurs coefficients d'absorption les classera comme la comparaison de leurs coefficients de gonflement.

Le gonflement ne paraît pas être un phénomène distinct de celui de la peptisation ; Desmaroux (1) a examiné au microscope des nitrocelluloses à taux de soluble très différents dans l'éther à 56 ; après épuisement par le dissolvant les fibres insolubles avaient le même aspect que les fibres non traitées. Il semble que la dispersion partielle dans un solvant résulte non de l'attaque de toutes les fibres, mais d'un phénomène mécanique, l'éclatement de certaines fibres trop gonflées.

Cette opinion que la dispersion est un cas extrême du gonflement n'est pas acceptée par Mardles (2), qui ne donne d'ailleurs aucun argument à l'appui de son opinion.

Le taux de soluble permet de classer les nitrocelluloses qui ne se dispersent pas entièrement dans un solvant ; il mesure en quelque sorte cette qualité mal définie qu'on peut appeler le *pouvoir dissolvant* du solvant.

Lorsqu'il s'agit d'un solvant complet, nous avons vu qu'on ne peut parler de solubilité proprement dite pour classer les solvants, mais l'expérience courante montre que la dissolution d'une nitrocellulose est plus facile dans certains solvants que dans d'autres. Il est naturel de chercher à évaluer cette facilité de dissolution, à déterminer si un collodion est plus près qu'un autre de la précipitation (nous dirions : de la saturation pour une substance cristallisée).

Trois méthodes ont été proposées pour évaluer ce pouvoir dissolvant :

a) Mardles (3) appelle « nombre du *pouvoir dissolvant* » le volume en centimètres cubes d'un non-dissolvant (par

(1) Travail non publié.
(2) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1925, p. 2940.
(3) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1924, p. 2244.

exemple, hexane) miscible au collodion qui est nécessaire pour provoquer la précipitation d'un collodion formé par ce solvant et une nitrocellulose déterminée.

Plus ce nombre sera fort pour une concentration donnée du collodion, meilleur on admettra qu'est le solvant ; Mardles a trouvé pour les mélanges d'éther et d'alcool que ce solvant optimum paraît sensiblement le même pour diverses nitrocelluloses ; il ne correspond d'ailleurs pas à une composition équimoléculaire comme l'avait admis Stepanof (1).

b) Comme nous l'avons vu plus haut, les collodions paraissent n'avoir jamais un coefficient de température nul, c'est-à-dire que leur degré de dispersion change lorsqu'on refroidit et qu'on réchauffe le collodion. L'augmentation de la dispersion par refroidissement du collodion indique une gélatinisation exothermique, c'est-à-dire s'opposant au refroidissement imposé au collodion.

Il est possible de déduire de la variation de la *température de passage* (Desmaroux), c'est-à-dire de la température où la dispersion commence à être totale ou cesse de l'être, des conclusions sur la qualité dissolvante du solvant considéré.

La détermination de cette température paraît d'ailleurs ne pas être toujours bien commode.

c) Enfin, les mesures de viscosité peuvent classer les solvants suivant leur pouvoir de dissolution puisqu'une augmentation de la dispersion correspond à une diminution de viscosité.

***

Les mesures de gonflement et d'absorption ont une application pratique à laquelle conduit l'étude d'un phénomène voisin : la *gélatinisation.*

Les nitrocelluloses ne sont plus employées sous leur forme fibreuse depuis que les mines fixes ou flottantes de la Marine sont chargées en explosifs nitrés. Les nitrocelluloses de guerre

(1) *Z. f. d. g. Schiess. und Sprengstoffwesen*, 1908, p. 43.

ou industrielles sont, avant emploi, toujours mises sous forme de matière plastique ; on appelle gélatinisation cette transformation de la nitrocellulose fibreuse en matière plastique de consistance convenable ; on appelle *gélatinisant* une matière dont l'addition à la nitrocellulose ou à un mélange comprenant de la nitrocellulose facilite cette gélatinisation.

Ce phénomène, encore bien obscur, de la gélatinisation ne paraît avoir fait l'objet d'aucune publication avant celle des remarquables travaux de Desmaroux (1) ; il semble comprendre deux phases successives : une fixation du gélatinisant sur la nitrocellulose, puis un changement de structure résultant de cette fixation.

La fixation du gélatinisant sur la nitrocellulose paraît indispensable pour qu'il puisse y avoir ensuite changement de structure, mais elle ne suffit pas pour assurer ce changement.

Cette fixation peut être étudiée par les méthodes de la chimie physique, par exemple en traçant les graphiques d'absorption par la nitrocellulose du gélatinisant en solution dans un liquide neutre ; mais cette étude ne dira pas si ce gélatinisant capable de se fixer sur la nitrocellulose peut aussi changer sa structure.

On peut, avec Desmaroux (2), estimer que, lorsqu'un gélatinisant est un solvant complet de la nitrocellulose, on appréciera sa qualité par la quantité minima de ce solvant nécessaire pour gélatiniser complètement cette nitrocellulose, c'est-à-dire pour la transformer en une masse plastique dans laquelle aucune fibre ne soit plus visible.

Ce mode d'appréciation est la base des essais qui se faisaient jadis dans nos Poudreries pour apprécier la qualité des CP^2 : on malaxait un mélange donné de ce CP_2 et d'un CP_1 invariable avec des quantités croissantes de dissolvant jusqu'à obtenir une pâte satisfaisante.

---

(1) *Journal de chimie physique*, 1931, p. 163.
(2) Travail de 1917 publié au *Mémorial des poudres*, 1921, p. 108.

Si on admet que la facilité de gélatinisation est une qualité corrélative de la facilité de gonflement, on pourra apprécier les possibilités de gélatinisation d'une nitrocellulose en déterminant son coefficient d'absorption pour un solvant donné ; on prendra naturellement un solvant partiel dans lequel le taux de soluble sera assez faible (par exemple le mélange 2 éther + 1 alcool éthylique pour le CP_1, ou le mélange 2 éther + 1 alcool isobutylique pour le CP_2).

Desmaroux, suivant l'idée de cette corrélation de la gélatinisation et du gonflement, a émis l'hypothèse que la faculté de gélatinisation par un mélange A devait augmenter avec le taux de soluble dans un mélange B, de propriétés voisines de A, mais d'un pouvoir dissolvant plus atténué que celui de A ; il a adopté pour l'étude de la gélatinisation dans le mélange A (2 vol. éther + 1 vol. alcool éthylique) le mélange B formé de (2 vol. éther + 1 vol. alcool amylique) et appelle *coefficient de gélatinisation* le taux de soluble du CP_2 dans ce mélange ; il a fixé pour la détermination de ce taux de soluble des conditions expérimentales qui doivent être rigoureusement observées. Il a enfin établi par une vérification expérimentale sur une fabrication industrielle de plusieurs mois que les bons résultats économiques de la fabrication (faible dépense d'alcool par kilo de poudre terminée) varient régulièrement en sens inverse du coefficient de gélatinisation, ce qui justifie *a posteriori* l'hypothèse qu'il avait faite d'une variation parallèle du taux de soluble et du coefficient de gélatinisation.

J. — Propriétés des fractions séparées par un solvant partiel.

a) Taux d'azote.

Dans tous les essais publiés comme dans tous nos essais, les solvants partiels ont extrait d'une nitrocellulose un ester moins riche en azote qu'elle.

Ce phénomène est bien connu dans les fabriques de poudre à la nitrocellulose ; on déshydrate par l'alcool la nitrocellulose humide ou le mélange de nitrocelluloses humides ; cette opération se fait en forçant (par la force centrifuge dans une turbine ou par l'action d'un piston mû hydrauliquement dans les presses) l'alcool à 95° à travers la masse de nitrocellulose placée sur une toile très serrée ; l'alcool chasse l'eau devant lui, entraîne mécaniquement les fibres les plus courtes et dissout une partie du CP_2 (une fraction seulement de la partie soluble) ; l'alcool à environ 93° qui sort vers la fin de l'opération vient se mélanger à l'eau et à l'alcool faible qui l'ont précédé ; une partie de la nitrocellulose dissoute se précipite, une partie du précipité, très léger, reste éternellement en suspension ; si l'on recueille la nitrocellulose en suspension et celle en solution dans l'alcool faible, on constate toujours que leurs taux d'azote sont nettement inférieurs aux taux minimum des CP_2, que leur taux de soluble dans l'alcool est relativement élevé, que leur taux de cendres est supérieur à celui des CP employés. On ne peut donner des chiffres moyens, mais voici un exemple pratique qui paraît donner une indication suffisante du phénomène :

	NITROCELLULOSE en suspension	NITROCELLULOSE en solution
	dans l'alcool de déshydratation qui est à 60° G. L.	
Pour 100 kilos d'alcool employé (c'est-à-dire pour 100 kilos de nitro-cellulose sèche passée à la déshydratation).....	0 kgr. 306	0 kgr. 160
Taux d'azote.....	175	166,5 de NO
Soluble dans l'alcool à 95°.....	58	100
Taux de cendres.....	0,65 %	0,70

Taux de cendre des CP avant déshydratation : 0,5.

Épreuve à 110 (premier rouge) : 5 heures pour la nitrocellulose en suspension comme pour la nitrocellulose en dissolution.

Les deux CP passés à la déshydratation donnaient à cette épreuve 7 heures et 7 h. 15.

Voici maintenant un essai d'épuisement à l'alcool d'un CP_2.

Nous traitons 120 grammes d'un CP_2 sec par l'alcool éthylique à 75° G.-L., puis essorons à la trompe en lavant avec cet alcool.

Nous avons recueilli dans le filtrat 1 g. 7 d'une nitrocellulose jaunâtre dont le taux d'azote a été trouvé de 118,1 cm^3 de NO (c'est de beaucoup le taux le plus bas qui ait été relevé dans nos essais comme dans ceux des auteurs qui ont fractionné des nitrocelluloses industrielles ou de guerre).

Le CP essoré est séché, puis traité comme précédemment, mais avec de l'alcool 90°.

Nous recueillons dans le filtrat 1 g. 77 d'une nitrocellulose à taux d'azote 151,4.

Le CP restant encore insoluble est traité à nouveau comme précédemment, mais avec de l'alcool 95°7.

Nous recueillons 3 g. 08 de taux d'azote 170,5.

Le CP ainsi épuisé trois fois pèse 113 g. 4 ; son taux d'azote est de 189,6, alors que le taux d'azote du CP_2 initial est de 187,2.

Si on écrit l'équation d'équilibre des taux d'azote :

$$120 \times 187{,}2 = (1{,}7 \times 118{,}1) + (1{,}77 \times 151{,}4) + (3{,}08 \times 170{,}5) + (113{,}4 \times X),$$

On voit que, en admettant qu'il n'y ait pas de pertes d'azote, on devrait trouver $X = 189{,}2$, alors que nous avons trouvé 189,6 ; c'est une vérification plus satisfaisante que ne permettait de l'espérer la précision des mesures, comme le fait qu'il y a toujours une petite perte de nitrocellulose, donc d'azote, au cours des essais.

De même sur 100 grammes de CP^2, nous avons séparé successivement.

1° par l'alcool méthylique à 92° G.-L., 2 g. 5 de nitrocellulose à taux d'azote 162,8 ;

2° par l'alcool méthylique à 94°, 3 g. 0 de nitrocellulose à taux d'azote 176.

Le CP_2 épuisé pesait 94 g. 1 (perte 0 g. 4) et avait un taux d'azote de 195,1.

L'équation des taux d'azote donnerait (en négligeant la perte) :

$$100 \times X = (2,5 \times 162,8) + (3 \times 176) + (94,1 \times 195,1)$$
$$\text{d'où } X = 192,9$$

alors que nous avons trouvé comme taux d'azote de ce CP initial 194,1 ; la concordance peut encore être regardée comme satisfaisante.

On constate le même phénomène avec un CP_1 et un solvant partiel.

Nous avons essayé de débarrasser un CP_1 de la partie soluble dans l'alcool par des épuisements à froid avec de l'alcool à 99° G.-L. ; le taux d'azote a été ainsi relevé de 213 à 215,5 ; nous n'avons pas déterminé le taux d'azote de la nitrocellulose entraînée par l'alcool.

Voici d'autres résultats :

CP_1 BFP	214,2 cm³ de NO
Soluble dans l'éther à 56	183,3 cm³ de NO
Insoluble	217,9 cm³ de NO

L'élévation du taux d'azote d'une nitrocellulose par épuisement avec un solvant partiel a une application pratique importante ; l'obtention de CP_1 BFP très nitrés à 13,9 d'azote qu'on peut préparer en épuisant par l'alcool éthylique, ou mieux par l'alcool méthylique, des CP_1 BFP simplement lavés à froid.

b) Taux de soluble.

Nous nous sommes proposé de suivre le taux d'azote et le taux de soluble dans l'éther à 56 des fractions que peuvent séparer (dans des essais distincts) et par ébullition sous réfrigérant ascendant divers mélanges d'alcool méthylique pur et d'éther ordinaire.

Nous avons employé pour chaque extraction 1.500 cm³ de solvant et 25 grammes de PBN_1, dont le soluble dans l'éther à 56 était 10,3 (PBN_1 décarbonaté) et 12 (PBN_1 non décarbonaté) :

MELANGE EMPLOYÉ (1)		PBN_1	TAUX de soluble dans éther à 56	TAUX d'azote
Ether	Alcool méthylique		de la nitrocellulose extraite par le mélange (1)	
20	80	non décarbonaté	47	198
40	60	non décarbonaté	29	199
		décarbonaté	27	»
60	40	non décarbonaté	27	202
75	25	»	57	196
80	20	»	57	197
85	15	»	70	197
90	10	»	63	197,3
92	8	»	67	193,7
			PBN_1	214,4

Les résultats donnés par les sept premiers mélanges sont en concordance grossière avec le graphique des taux de soluble ; il paraît assez naturel qu'à un taux de soluble élevé dans un dissolvant binaire A corresponde pour un produit d'épuisement un taux de soluble dans un dissolvant binaire B semblable à A comme un taux d'azote se rapprochant de ceux de la nitrocellulose initiale. Mais on ne s'explique pas les résultats donnés par les deux derniers mélanges, qui ont d'ailleurs fourni des solubles précipités très pulvérulents.

c) Viscosité.

De façon générale, la partie soluble a une viscosité inférieure à celle de la partie insoluble.

Voici par exemple des résultats trouvés avec un CP_1BFP.

	VISCOSITE 3 heures	VISCOSITE 51 heures
	Après mise en dissolution	
CP_1 BFP, lot 4	1,15	0,92
Fraction insoluble dans l'éther à 56°.	1,02	0,91
Fraction soluble dans l'éther à 56°.	0,027	0,026
CP_1 BFP, lot 49	1,20	0,94
Fraction insoluble dans l'alcool éthylique absolu.	1,01	0,89
Fraction soluble dans l'alcool éthylique absolu.	0,0144	0,0143

d) Stabilité.

On sait depuis longtemps que le lavage à l'alcool éthylique d'une nitrocellulose instable améliore sa stabilité.

Mais la littérature ne semble pas contenir d'études systématiques sur la stabilité des fractions retirées d'une nitrocellulose assez stable par des solvants partiels.

Bonnet (1) a extrait d'un CP_2 la partie soluble dans l'alcool et a pu séparer dans ce soluble deux portions de taux d'azote comme de stabilité différente.

Nous avons repris ses essais tant sur un CP_2 que sur un PBN_2, tous deux décarbonatés par barbotage de CO^2 dans une bouillie claire de ces nitrocelluloses.

On traite 40 grammes de nitrocellulose sèche par 1.500 cm^3

(1) 1931, travail non publié.

d'alcool à 96° au bain-marie à 70°, au réfrigérant ascendant pendant 16 heures, en agitant un peu le ballon toutes les heures ; on évapore le collodion formé par l'alcool avec la partie soluble ; on redissout dans l'acétone la masse résultant de l'évaporation. La solution acétonique est versée dans l'eau en agitant ; il se forme un précipité en grumeaux et il reste un liquide laiteux ; on évapore ce liquide à 50° ; on obtient un produit presque cristallisé qu'on broie au mortier et qu'on sèche à nouveau à 50°.

Bonnet avait trouvé, pour la fraction correspondante des CP_2 qu'il a étudiés, 143 et 142 cm³ de NO, et pour un PBN_2 163 ; nous avons trouvé 172 (CP_2) et 155 (PBN_2).

La stabilité Taliani était de 88 minutes pour le CP_2 décarbonaté (1), de 80 pour la fraction de CP_2 à 172 de NO et de 78 pour la fraction de PBN_2 à 155.

On a dissous environ 0 g. 1 de ces nitrocelluloses à 172 et 155 dans de l'éther à 56 ; chaque solution a été divisée en trois parties :

l'une a été évaporée à froid ;
la seconde a été évaporée à 60° ;
la troisième a été évaporée à 60° en présence de 3 milligrammes de diphénylamine.

Les films obtenus ont été broyés et mis dans un peu d'eau avec de l'hélianthine ; nous avons constaté :

	CP_2	PBN_2
Partie évaporée à froid.	Coloration jaune : l'hélianthine reste jaune.	Coloration jaune faible : l'héliantine reste jaune.
Partie évaporée à 60°.	Jaune or ; l'héliantine devient rouge.	Jaune or ; l'héliantine devient rouge.
Partie évaporée en présence de diphénylamine.	Vert noir assez foncé.	Vert très noir.

(1) Elle n'a pas été mesurée pour le P B N 2 décarbonaté.

Si on répète les essais avec les films obtenus par dissolution dans l'éther à 56 du CP_2 ou du PBN_2 décarbonatés, l'évaporation à 60° ne fait apparaître aucune acidité ; l'évaporation à 60° en présence de diphénylamine donne une coloration jaune (CP_1) ou jaune marron (PBN_2).

Nous avons mis à l'étuve à 110 la petite quantité de la fraction de soluble que nous étudions : le papier de tournesol a rougi après une heure ; une demi-heure après avoir été retirée de l'étuve, la nitrocellulose n'accuse plus d'acidité à froid au tournesol.

Des essais analogues sur la fraction d'un CP_1 soluble dans l'éther à 56° B ont semblé indiquer que cette fraction ne possédait pas sur la diphénylamine d'action oxydante supérieure à celle du CP_1 lui-même.

Ces produits oxydants et relativement peu stables extraits du CP_2 sont analogues à ceux que Kuhmichel (1) a extraits des nitrocelluloses industrielles ; on peut d'ailleurs se demander s'ils existent bien dans le CP_2, ou s'ils n'ont pas été produits par l'épuisement à l'alcool chaud. Il ne serait pas impossible de répondre à cette question en répétant nos essais avec un épuisement par l'alcool froid, qui serait beaucoup plus long que l'épuisement à chaud, mais en admettant que ce soit cet épuisement qui ait facilité l'attaque du CP_2 ou du PBN_2 par l'alcool, il n'en reste pas moins que, dans la fabrication des poudres B, où les poudres sont chauffées (récupération, trempage, séchage) en présence d'alcool, il peut y avoir formation de ces produits s'ils n'existent pas avant ces opérations.

Ces produits oxydants sont l'origine principale des taches colorées que présentent parfois les brins de poudre.

Soulignons que si les produits oxydants se produisent par le chauffage en présence d'alcool, comme on n'en trouve pas dans le CP_1, celui-ci devrait être considéré comme plus résistant que le CP_2 à ce point de vue.

---

(1) *Loc. cit.*

Les taux de soluble du CP_1 dans l'alcool éthylique, dans l'alcool méthylique ou dans les mélanges d'alcool et d'éther ordinaire diminuent lorsque le taux d'azote augmente ; ces taux de soluble sont plus faibles pour les CP_1 BFP que pour les CP_1 ; ils sont encore plus faibles pour les produits un peu plus nitrés que le CP_1 BFP, que l'on obtient en épuisant à chaud par l'alcool éthylique ou par l'alcool méthylique du CP_1 BFP simplement lavé à l'eau froide après nitration (1).

Nous avons préparé, à partir d'un tel CP_1 BFP non stabilisé et par épuisement à l'alcool éthylique à 75° au réfrigérant ascendant, une nitrocellulose à 13,80 % d'azote.

Cette nitrocellulose a été dissoute dans l'acétone, puis a été précipitée par l'eau ; le précipité épuisé par l'alcool absolu a cédé à celui-ci de la matière en quantité trop faible pour faire un taux d'azote : le taux d'azote du précipité épuisé a été trouvé de 13,85.

Ce précipité épuisé avait dans l'éther à 56 un taux de soluble de 2,1 seulement.

Cet essai incomplet tend à confirmer l'opinion assez logique que lorsqu'on se rapproche de la trinitrocellulose, c'est-à-dire de la nitrocellulose qui représente, semble-t-il, le maximum de nitration, on doit obtenir des produits très peu solubles dans les solvants partiels.

C'est d'ailleurs ce qu'ont vérifié Bouchonnet, Trombe et Mlle Petitpas pour une des nitrocelluloses à haute nitration dont ils ont étudié la préparation (2).

IV. — *Centrifugation des collodions.*

Nous disposions d'une centrifugeuse Couprie, commandée par moteur à courant continu 110 volts monté sur l'arbre

(1) Procédé industriel Muraour ; d'autres procédés sont utilisables au laboratoire pour la préparation des nitrocelluloses à fort taux d'azote.

(2) 1932-1933, essais non publiés.

vertical, pouvant tourner à vitesse réglable entre 3.000 et 6.000 tours par minute. Cette centrifugeuse comporte quatre tubes amovibles en acier, à l'intérieur desquels on place des tubes en verre de contenance 150 cm^3 ; pour éviter l'éclatement des tubes, on met au fond du tube en acier un disque de caoutchouc et on remplit de liquide l'intervalle entre les deux tubes.

Nous avons cependant observé parfois des bris de tubes (1) suivant une section circulaire près du fond du tube ; ceci nous a amenés à centrifuger plusieurs de nos essais dans les tubes en acier, ce qui n'offre aucun inconvénient avec les liquides que nous utilisons.

Le socle de la centrifugeuse n'est pas boulonné au massif de béton sur lequel il repose par l'intermédiaire de quatre cales en caouchouc.

La centrifugeuse est placée dans un carter qui réduirait les effets nuisibles d'un accident mécanique (nous avons ajouté un protecteur amovible en tôle épaisse), mais ce carter n'est pas étanche, et on ne peut y faire le vide ; aussi la rotation produit un échauffement important qui gênerait sensiblement pour une centrifugation prolongée de liquides volatils ; on diminue d'ailleurs l'évaporation de ceux-ci en faisant flotter sur le liquide de chaque tube un disque mince de liège.

Avant centrifugation, on a soin d'équilibrer soigneusement les ensembles (tube acier, liquide intermédiaire, tube verre, liquide à centrifuger et disque liège) opposés.

Nous nous proposions de voir si une centrifugation prolongée à 6.000 tours permet d'obtenir une concentration des collodions à la partie inférieure des tubes comme cela a été trouvé pour divers colloïdes (Svedberg).

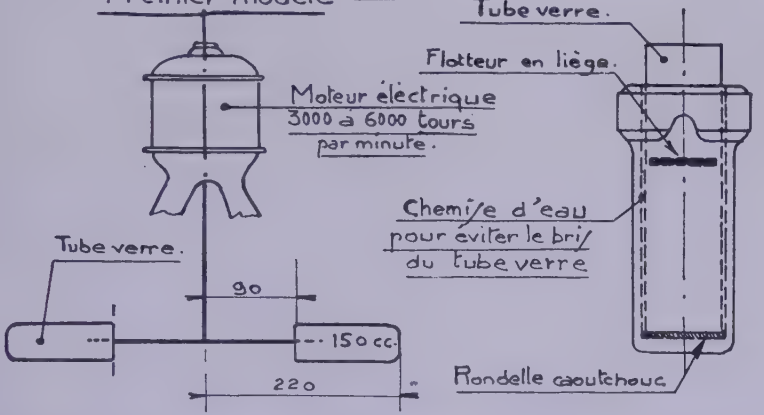
Pour toutes nos centrifugations, qu'elles aient porté sur des nitrocelluloses décarbonatées ou non, nous avons constaté que la centrifugation à 3.000 tours clarifie toujours un peu

(1) Un de ces incidents s'est produit dix minutes après centrifugation, le tube étant immobile sur une table.

SCHEMA DE DEUX CENTRIFUGEUSES COUPRIE

(36)

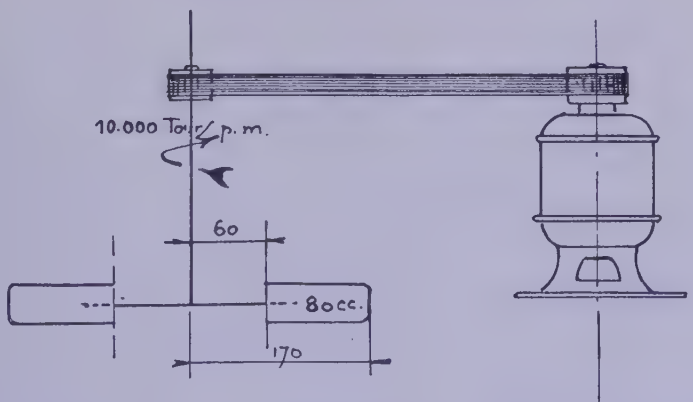
— Premier modèle —



$\frac{6000^2}{6000^2} \times 90 = 3.240.000.000$
$\frac{6000^2}{6000^2} \times 220 = 7.920.000.000$

L'action centrifuge au milieu du tube représente 6000 fois la pesanteur.

— Deuxième modèle. —



$\frac{10.000^2}{10.000^2} \times 60 = 6.000.000.000$
$\frac{10.000^2}{10.000^2} \times 170 = 17.000.000.000$

L'action centrifuge au milieu du tube représente 12.000 fois la pesanteur.

FIG. 36.

le collodion en produisant sur le fond des tubes un dépôt peu important paraissant très visqueux et un peu moins limpide que le collodion ; si on décante le produit centrifugé à 3.000 tours, on n'obtient pas de clarification complémentaire, même pour un essorage prolongé pendant une heure.

Nous prélevions avec précaution la couche supérieure du liquide centrifugé, puis la couche intermédiaire qu'on jetait, puis la couche inférieure, puis nous déterminions la concentration de la nitrocellulose dans ces deux couches extrêmes.

Les essais ont porté sur des collodions aux compositions ci-après :

3 g. CP_1	100 cm³ ester acétique.
3 g. CP_2	100 cm³ ester acétique.
1 g. CP_1	100 cm³ ester acétique.
1 g. CP_2	100 cm³ ester acétique.
1 g. CA_4 celluloïd, lot 71	100 cm³ alcool absolu.
4 g. CP_1	100 cm³ acétone.
4 g. CP_2	100 cm³ acétone.

Les nombres obtenus ont paru montrer que la concentration en nitrocellulose était la même en haut et en bas du tube.

Nous allons reprendre ces essais avec un nouvel appareil que vient de nous fournir le constructeur Couprie; c'est une centrifugeuse du professeur Courmont (voir fig. 36), commandée par moteur électrique monophasé 220 volts et courroie, tournant à vitesse réglable entre 6.000 et 10.000 tours, traitant quatre tubes de 80 cm³, et qui nous donnera pour un effet utile de centrifugation N² R à peu près double de celui que permet d'obtenir l'appareil que nous avons utilisé.

***

Mentionnons que le fractionnement des nitrocelluloses a été étudié par d'autres méthodes.

Duclaux, d'une part, Kuhmichel, d'autre part, ont, dans les travaux que nous avons cités, étudié *l'ultrafiltration.*

Bréguet a fait des essais sur l'*électrophorèse.*

Enfin Kruger (1) a essayé la *diffusion* des collodions dans le solvant pur.

Aucune de ces méthodes n'a, malgré l'habileté des chercheurs, donné des résultats décisifs, soit que les résultats trouvés ne résultent que d'une mesure isolée, soit que l'imprécision de la méthode de mesure ne permette pas de tirer de conclusions de la différence des nombres trouvés pour caractériser les fractions séparées.

(1) *Z. f. angew. Chemie*, 1928, p. 407.

TROISIÈME PARTIE

OBSERVATIONS SUR L'OXYDATION DE L'ALCOOL ET DE L'ÉTHER

Après étirage en rubans (bandes) de la pâte de poudre B, les bandes sont placées verticalement dans des bacs (ou galeries) de récupération, c'est-à-dire dans de grands réservoirs en général en tôle où un courant d'air tiède vient dépouiller la poudre d'une partie de son éther et de son alcool ; ce courant d'air est refroidi pour en extraire par condensation une partie du dissolvant qu'il véhicule, puis réchauffé pour être envoyé à nouveau sur la poudre.

On constate parfois sur les bandes qui sortent de ces appareils de récupération des taches allongées produites par la chute sur la bande, puis l'écoulement sur celle-ci de gouttes de liquide tombant de la paroi supérieure du bac. Cet incident semble apparaître lorsque, l'air étant à peu près saturé d'humidité au moment du chargement, il se produit un refroidissement important et assez rapide de l'atmosphère (soirées claires du commencement ou de la fin de l'été) ; si la ventilation est arrêtée sur un bac ou une galerie dont la récupération est terminée, le refroidissement se transmet facilement à l'atmosphère des tuyauteries verticales de sortie des vapeurs ou à celle du récipient par sa partie supérieure ; tuyauteries et dessus du récipient ne sont en effet jamais calorifugés ; des gouttelettes d'eau se rassemblent soit au cercle de jonc-

tion des tuyauteries et du bac, soit sous les saillies de cette partie supérieure (ligne de rivets aux joints de tôles, des portes ou des ouvertures de ventilation), puis tombent sur la bande.

Le plus souvent, ces « coulures » sont blanches (dégélatinisation du coton-poudre) ou de teinte mal déterminée tranchant assez peu sur celle du brin ; exceptionnellement elles sont noires et peuvent présenter une réaction acide au tournesol (1).

Cette dernière constatation nous a amené à rechercher dans quelles conditions il peut, au cours des opérations de récupération, se produire de l'acide par oxydation des vapeurs d'alcool et d'éther.

Nous avons aussi fait quelques essais en vue d'étudier cette production d'acide au cours du trempage à l'eau chaude des poudres B (2).

I. — *Recherches antérieures sur l'oxydation de l'alcool éthylique et de l'éther ordinaire.*

Nous rappellerons les principaux travaux relatifs à l'oxydation de l'alcool et de l'éther et aussi de l'aldéhyde éthylique, qui paraît être toujours le produit intermédiaire dans la transformation d'alcool en acide.

a) Oxydation de l'alcool éthylique.

Bone et Stockings (*Journ. of the Chem. Soc.*, 1904, 85, p. 693) ont étudié la combustion lente de l'éthane, de l'alcool et de l'aldéhyde.

---

(1) Voir *Notes sur la fabrication des poudres B*, p. 161.
L'importance de ces condensations a paru justifier l'installation de gouttières circulaires placées à l'intérieur de la tuyauterie de sortie des vapeurs ; un petit tuyau d'évacuation fermé par un bouchon mobile permet de vider périodiquement la gouttière.

(2) Les expériences de cette troisième partie ont été exécutées avec beaucoup de soin par M. l'Agent chimiste Jourdin,

Ils faisaient passer un courant lent d'air ou d'oxygène dans des barboteurs à alcool maintenus à température *t;* l'air alcoolisé passait dans un tube rempli de porcelaine poreuse maintenu à T. Ils se proposaient de déterminer pour chaque température T quel était le maximum que pouvait atteindre *t* pour que, à la sortie du tube, tout l'alcool ait disparu (quels que soient les produits de décomposition).

T était au minimum de 300°.

Nous retiendrons de leurs essais qu'avec de l'air et avec $t = 20°$, c'est-à-dire de l'air peu alcoolisé, et $T = 300°$, ils ont obtenu la décomposition complète de l'alcool, dont la presque totalité était transformée en acétaldéhyde.

Lorsqu'on augmente T ou lorsqu'on remplace tout ou partie de l'air par l'oxygène, on constate :

la formation de formaldéhyde et d'acidité ;
l'apparition de produits gazeux de décomposition.

Sabatier et Mailhe *(Comptes rendus de l'Académie des sciences,* 1906, p. 1394) signalent leurs essais sur l'oxydation des carbures par l'oxygène en présence d'oxydes métalliques, oxydation qui peut être nettement visible un peu au-dessous de 200°.

Senderens *(Bull. Soc. chim.,* 1913, p. 628) indique que l'action de la chaleur suffit à oxyder l'alcool éthylique à 405° ; l'oxydation donne surtout du CO avec une petite quantité de CO^2, d'aldéhyde et d'acide.

Il signale que l'argent divisé est particulièrement actif comme producteur d'aldéhyde, la mousse de platine conduisant de préférence à des produits gazeux de décomposition.

Senderens a aussi publié en 1920 *(Annales de chimie,* XII, 266) un important travail sur l'oxydation catalytique par l'air sec des alcools par emploi des oxydes métalliques et des métaux divisés, travail qui confirme en les développant ses essais de 1913.

L'air sans catalyseur n'oxyde pas au-dessous de 400°.

Avec l'alcool isoamylique plus facile à oxyder que l'alcool

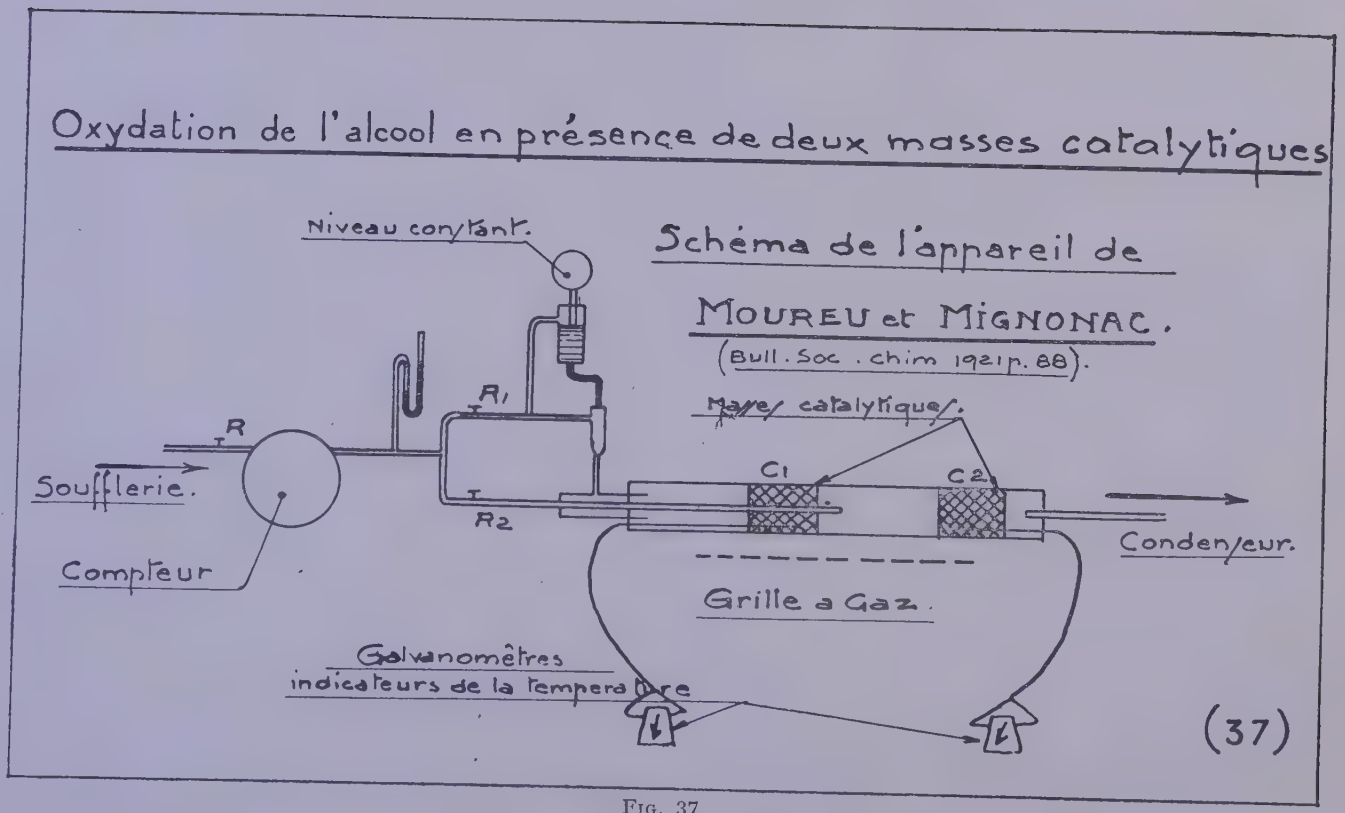

Oxydation de l'alcool en présence de deux masses catalytiques
Niveau constant.
Schéma de l'appareil de
MOUREU et MIGNONAC.
(Bull. Soc. chim 1921 p. 88).
Masses catalytiques.
R
R1
R2
C1
C2
Soufflerie.
Compteur
Condenseur.
Grille à Gaz.
Galvanomètres
indicateurs de la température
(37)

FIG. 37.

éthylique, et l'oxyde de cuivre, Senderens indique à 235° une oxydation nette donnant à la fois de l'aldéhyde isovalérique, de l'acide isovalérique et des gaz ; avec l'oxyde de vanadium et 240°, on obtient des résultats analogues.

Senderens confirme que, pour l'alcool éthylique comme pour l'alcool isoamylique, l'argent divisé est un catalyseur très actif, supérieur au cuivre pulvérulent et donnant beaucoup d'aldéhyde alors que la mousse de platine donne presque uniquement des produits gazeux ; il indique que l'action de ce dernier catalyseur est très nette dès 140°.

Moureu et Mignonac *(Bull. Soc. chim.*, 1921, p. 88) ont étudié la déshydrogénation par action catalytique de divers alcools ; en opérant, avec du cuivre ou de l'argent réduits, dans un appareil à deux masses catalytiques (voir schéma 37) chauffées à 340-400°, ils ont obtenu une quantité d'aldéhyde correspondant à 90 % de l'alcool employé « sans formation appréciable d'acide acétique ».

Martineau *(Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 7 déc. 1931 et 18 avril 1932) a étudié l'oxydation de l'alcool éthylique par l'air en présence des catalyseurs :

charbon actif — cuivre ;
charbon actif — zircone ou thorine ;
cuivre — cérine ou thorine ;
charbon actif — oxyde stable et cuivre.

Ces essais sont particulièrement intéressants pour notre étude, car les travaux précédents avaient pour principal but de rechercher les conditions optima pour une oxydation maxima de l'alcool (1), alors que Martineau a déterminé les rendements en aldéhyde obtenus à des températures modérées (60 à 90°) et même dans un cas à 20°.

Ce chercheur indique que l'oxydation ne commence pas

(1) C'est, par exemple, le cas de Moureu et Mignonac, dont les travaux ont commencé par l'étude de la préparation de la méthyléthylcétone par sdéhydrogénation de l'alcool butylique secondaire.

au-dessous de 110° si on emploie comme catalyseur soit du charbon actif, soit encore un mélange intime de cuivre réduit et de charbon actif ; ce mélange ne donne un commencement d'oxydation ($\frac{1}{500}$ de l'alcool) qu'à 116-120°.

Mais en libérant chimiquement le cuivre sur le charbon, Martineau a obtenu un catalyseur très actif, qui, avec une proportion convenable de ses deux éléments, transforme en aldéhyde 27 % de l'alcool à 94° et 15 % dès 63°.

Martineau a bien voulu nous indiquer que dans ses divers essais il n'a jamais constaté la production d'acide.

Enfin Adkins et Kommes (1) ont étudié l'effet du passage des alcools vers 300-400°, sous des pressions allant de la pression atmosphérique à 300 atmosphères, sur un catalyseur formé d'un métal et d'un oxyde (par exemple, cuivre+oxyde de chrome).

Leur étude, que nous avons connue trop tard pour en tenir compte dans le présent travail, semble montrer qu'il peut se produire à la fois des réactions très diverses (1° déshydrogénation ; 2° déshydratation ; 3° condensation (aldolisation) ; 4° formation d'un éther-sel).

b) Oxydation de l'éther.

L'éther est bien plus facilement oxydable que l'alcool ; sa combustion lente sous diverses influences a fait l'objet d'études très nombreuses sans que la question soit épuisée (2) ;

---

(1) *Journ. an. Chem. Soc.*, 1933, p. 2992 ; nous n'avons consulté que l'analyse donnée par *Ind. Chim.*, nov. 1933.

(2) Schönbein écrivait *(Z. für prakt. Chemie*, 1868, p. 238) : « Si l'on considère la complication des transformations chimiques qui se produisent dans la combustion lente de l'éther et des combinaisons si diverses qui apparaissent dans cette combustion, combinaisons dont l'une se transforme pour ainsi dire dans nos mains, une explication satisfaisante de ces processus et des circonstances qui les accompagnent me paraît un des problèmes les plus difficiles dont la chimie doit encore trouver la solution. »

Ce que disait Schönbein est encore vrai.

nous ne citerons que celles qui se rattachent à la question pratique qui nous intéresse.

La vapeur d'éther mélangée à l'air s'oxyde lentement au contact d'une lame de platine préalablement chauffée (1) ; on constate que l'éther devient acide (Davy, 1816).

Les produits de cette combustion contiennent, entre autres substances, de l'aldéhyde formique, de l'aldéhyde éthylique, de l'acide formique, de l'acide acétique (Legler, *Annalen der Chemie*, 1883, p. 381).

Le même Legler a précisé *(Berichte*, 1885, p. 3343) que l'aldéhyde éthylique est en proportion beaucoup plus élevée que les trois autres produits que nous venons de citer.

D'un travail de Richardson et Fortey *(Journ. of the Chem. Soc.*, 1896, p. 1352), nous extrayons les indications suivantes :

1° Un flacon contenant de l'éther liquide et de l'oxygène fut chauffé quelques jours dans une étuve à 100° : le contenu devint acide au tournesol.

2° Un flacon contenant de la vapeur d'éther (pas d'éther liquide) fut chauffé de même : le contenu devint acide au tournesol.

3° Un flacon contenant de l'éther et de l'eau fut exposé cinq semaines à la lumière à la température ordinaire : son contenu devint fortement acide ; cet acide fut caractérisé comme acide acétique ; le liquide contenait une forte proportion d'aldéhyde (il semble que Richardson parle seulement d'aldéhyde acétique).

Dans une étude documentaire, Nef (*Annalen der Chemie*, 1897, p. 322) rappelle que la combustion lente de l'éther se produit dès 260° sans catalyseur et dans l'obscurité ; il rappelle aussi que cette combustion peut donner de petites quantités de nitrate d'ammoniaque.

Harold King *(Journ. of the Chem. Soc.*, 1929, p. 738) a

(1) Matignon *(Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1906, p. 1210) a montré que le platine peut être remplacé par un oxyde métallique divisé, par exemple de l'oxyde de fer produit par la calcination d'un cordon d'amiante imbibé d'une solution concentrée de nitrate de fer. Il y a production abondante d'aldéhyde.

dosé l'acétaldéhyde dans divers échantillons d'éther ; ce chercheur ne paraît pas avoir trouvé d'acidité dans ses échantillons.

Le dictionnaire de Beilstein signale, d'après Engelder, que, par passage sur l'alumine à 180°, l'éther se transforme presque quantitativement en éthylène (1) et eau, sans production d'acide.

Allilaire *(Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 168, p. 730) a observé l'inflammation spontanée à 190° d'un mélange gazeux d'éther et d'air avec production de formaldéhyde et d'acide acétique.

Enfin, signalons que, en 1922, des essais ont été faits dans divers Établissements du Service des Poudres pour étudier l'apparition d'impuretés dans l'éther au cours de son stockage ; ces essais n'ont pas mis en évidence la production d'acidité. L'influence nuisible de ces impuretés de conservation (peroxyde d'éthyle, eau oxygénée, ozone) sur la teinte des poudres B, c'est-à-dire leur action oxydante sur la diphénylamine, ne paraît pas contestée (Marqueyrol et Loriette, *Mémorial des poudres*, 1924, p. 277).

c) Oxydation de l'aldéhyde éthylique.

Beilstein (2) cite divers travaux que nous n'avons pu consulter et qui montrent que l'oxydation de l'aldéhyde éthylique par l'air et par l'oxygène est beaucoup plus facile que celle de l'alcool et de l'éther ; ces travaux ont établi que cette oxydation se produit à la température ordinaire en présence de divers catalyseurs ; avec l'acétate de cobalt et

---

(1) L'alcool se décompose lui aussi en éthylène et eau ; cette réaction est à la base du procédé de la Société chimique des Usines du Rhône pour la préparation du sulfure de dichloréthyle : passage de vapeur d'alcool sur Al_2O_3 chauffé à 400° à l'aide du courant électrique ; il n'y a pas de production d'acide. L'alcool non décomposé est renvoyé sur le catalyseur *(L'Industrie chimique*, Maugé, janv. 1920, p. 7 ; De Kap-Herr, avril 1920, p. 105).

(2) Supplément, p. 323.

l'oxygène sec, on obtient l'oxydation dès — 20° ; enfin, il a été signalé que l'eau suffit pour catalyser la réaction à la température ordinaire.

Bone et Stockings *(loc. cit.)* ont obtenu dans l'oxydation par l'oxygène à 450° de la formaldéhyde sans production d'acide.

L'oxydation de l'aldéhyde par l'air est utilisée pour la fabrication industrielle de l'acide acétique ; cette oxydation se fait en présence d'un excès d'acide acétique et, suivant les procédés, à des températures variant de 12 à 100°, sans ou avec catalyseur (sel de manganèse en général), sans ou avec emploi d'un oxydant (MnO_4K). L'oxydation est si facile qu'il y a d'abord formation d'acide péracétique ; celui-ci, très instable, libère de l'oxygène naissant et de l'acide acétique. On s'efforce d'éviter la formation de cet acide péracétique en trop grande quantité, car il peut se décomposer avec explosion.

***

A raison de la facilité d'oxydation de l'aldéhyde (que nous avons d'ailleurs vérifiée par des essais simples dont nous parlerons), les recherches que nous avons entreprises peuvent se borner à l'étude de l'oxydation de l'éther et de l'alcool dans les conditions de notre fabrication industrielle.

Comme d'ailleurs la formation d'acide dans nos appareils est certainement (et fort heureusement) exceptionnelle, comme les réactions d'oxydation y sont certainement peu importantes et ne deviennent visibles pour le fabricant que dans des cas très rares, il nous a semblé que nous devions d'abord étudier l'oxydation à une température intermédiaire entre celles qui ont été étudiées par tous les auteurs (sauf Martineau), c'est-à-dire 300° au minimum, et celles de nos appareils, c'est-à-dire 50° au maximum.

II. — *Exposé de nos essais*

A. — Appareil employé.

Le croquis 38 montre l'appareil qui a servi à nos essais : le préchauffage dans le tube de cuivre a pour but de porter l'air à une température suffisante pour que le liquide qui tombe de la pointe *p* soit certainement vaporisé.

La pince de serrage sert à régler la pression sur le liquide et par suite l'écoulement de celui-ci.

Le courant gazeux est toujours assez lent, et le bourrage du catalyseur dans le tube T assez fort pour que l'on puisse admettre que le mélange (air + alcool) est à la température du bain d'huile.

L'air sortant de T vient barboter dans une éprouvette E contenant uniformément 400 cm³ d'eau distillée froide : sur ces 400 cm³, 300 seront employés au dosage de l'aldéhyde et 100 à un dosage d'acidité.

B: — Dosage des aldéhydes.

I. — Nous avons employé le réactif de Schiff ainsi composé (la formule diffère suivant les chercheurs) :

1.000 cm³ d'eau ;
1 gramme de fuchsine A ;
20 cm³ de bisulfite de soude pur de densité : $d=1,36$.

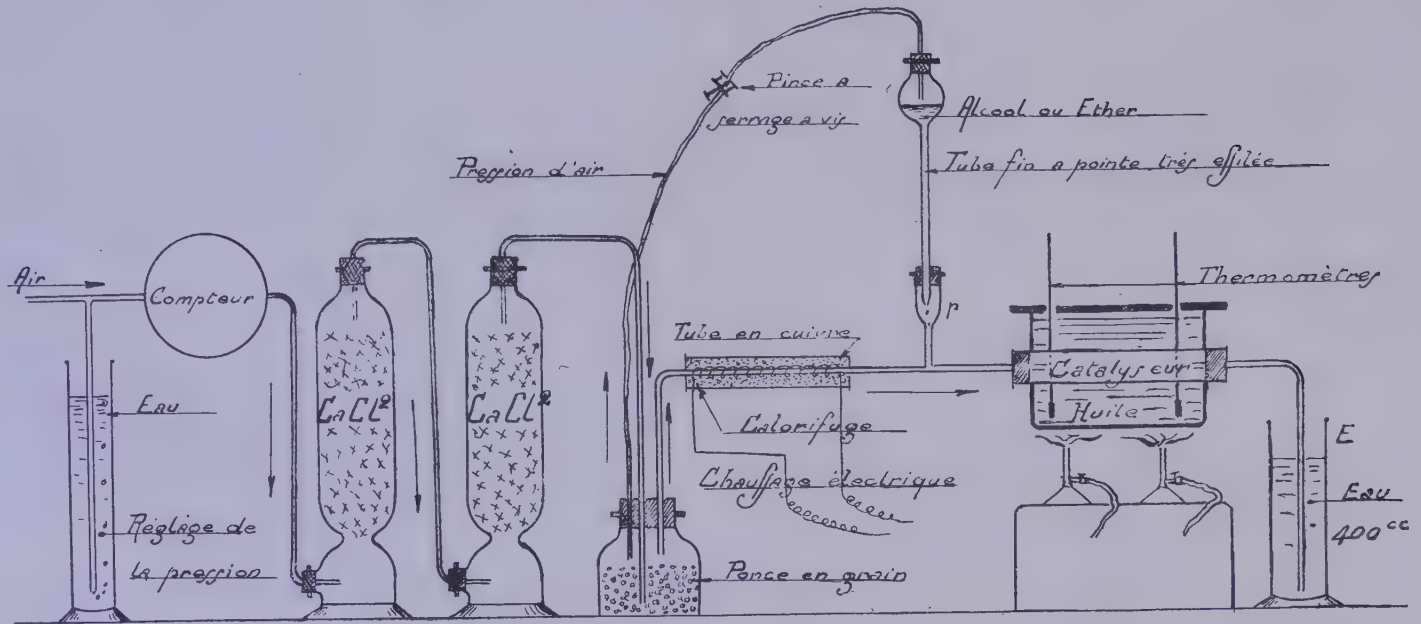
Après 2 heures de contact, on ajoute :

10 cm³ d'acide chlorhydrique pur Poulenc.

On agite ; après 24 heures, la solution est limpide, incolore ou très légèrement jaune (cette faible coloration ne gêne pas).

Des essais préliminaires sur un même alcool additionné de quantités variables d'aldéhyde nous ont montré qu'en opérant

APPAREIL D'OXYDATION DES VAPEURS D'ALCOOL OU D'ÉTHER



S.M. le 25.9.33

FIG. 38.

sur de l'eau légèrement alcoolisée contenant au maximum $\frac{1}{1.500}$ d'aldéhyde, on peut :

a) facilement classer suivant leur teneur croissante en aldéhyde divers alcools d'après les teintes rose ou rouge violacé obtenues dans des éprouvettes d'eau alcoolisée 5 minutes après addition du réactif de Schiff (2 cm³ pour 300 cm³ d'eau alcoolisée) ;

b) considérer que deux liquides qui, à la même température (1), donnent après 5 minutes une même coloration sous deux épaisseurs différentes e_1 et e_2 ont des teneurs en aldéhyde sensiblement proportionnelles à e_2 et e_1, si e_1 et e_2 ne sont pas trop différents.

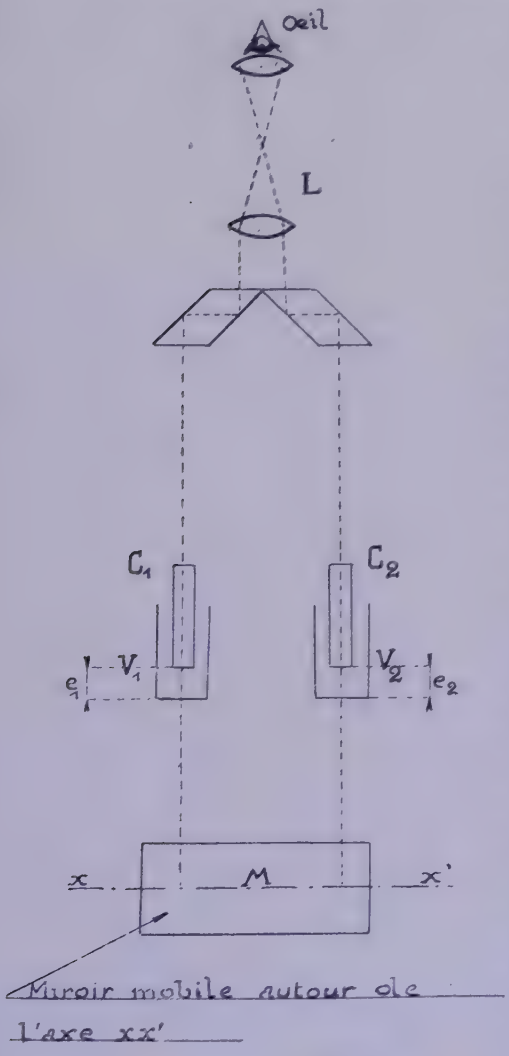
Cette deuxième observation justifie l'emploi que nous avons fait pour certains de nos essais du colorimètre Duboscq (voir schéma 39).

Cependant, en général, nous avons opéré ainsi : nous disposions de plusieurs éprouvettes de 500 cm³ sensiblement identiques (diamètre, épaisseur et teinte du fond), ce qu'on vérifiait en les remplissant de quantités égales d'un même liquide légèrement coloré, observant la coloration de haut en bas et constatant l'identité des teintes ; l'une des éprouvettes recevait 300 cm³ de l'eau ayant servi au barbotage de l'air alcoolisé d'une opération, les autres recevaient 300 cm³ de diverses solutions aqueuses d'aldéhyde de titre connu et fraîchement préparées.

On ajoutait rapidement 2 cm³ de réactif de Schiff dans chaque éprouvette ; pendant que la coloration se développait, on rangeait les éprouvettes suivant les teintes décroissantes ; 5 minutes après l'addition du réactif, on notait ce classement en estimant la teneur en aldéhyde de l'éprouvette en essai par rapport aux teneurs des éprouvettes qui l'encadraient. Par exemple, si la teinte indiquait une teneur certainement

(1) Les solutions chaudes se colorent plus vite.

comprise entre $\frac{1}{10.000}$ et $\frac{1}{20.000}$, nous admettions à l'estime une teneur comprise entre ces deux limites, par exemple $\frac{1}{12.000}$.



COLORIMÈTRE de DUBOSQ

Il se compose de deux vases en verre V_1 V_2 identiques dans lesquels plongent deux cylindres en verre C_1 C_2 identiques.

Un miroir incliné M renvoie la lumière du jour verticalement : les faisceaux qui traversent les deux ensembles V_1C_1 V_2C_2 sont réunis par un double parallélépipède de Fresnel et entrent dans une lunette L.

L'observateur voit un cercle divisé par une ligne médiane en deux parties égales a_1 | a_2.

Les liquides à comparer sont placés dans les cuves V_1 V_2 : en déplaçant C_1C_2 avec un bouton à crémaillère on fait varier e_1 et e_2 de façon que les deux demi-cercles a_1 et a_2 soient également éclairés.

Quand ceci est réalisé, le pouvoir absorbant de l'épaisseur e_1 du liquide 1 est le même que celui de l'épaisseur e_2 du liquide 2.

Si la coloration est produite par la dissolution d'une même substance dans un même solvant on admet que les concentrations des deux solutions 1 et 2 sont proportionnelles à e_2 et e_1.

FIG. 39.

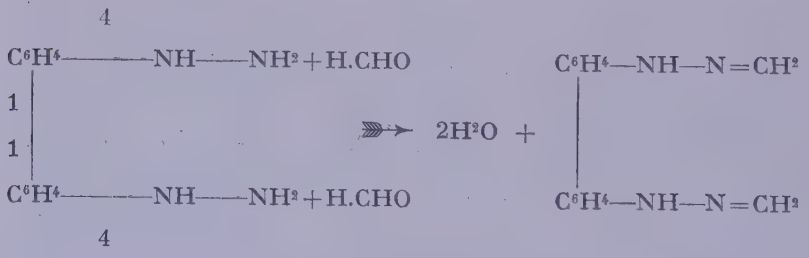
Parfois nous comparions au colorimètre le liquide à doser à la solution qui avait la teinte la plus voisine.

Il résulte de ce qui précède que nos résultats donnent des ordres de grandeur et non des chiffres précis ; mais cela suffit pour nos essais.

Girard et Guniasse (1) indiquent que le réactif de Schiff permet de déceler $\frac{1}{200.000}$ d'aldéhyde éthylique ; notre mode opératoire permet d'avoir une coloration sensible dès $\frac{1}{500.000}$.

Le réactif est sensible à l'aldéhyde méthylique ; mais il paraît difficile de déceler moins de $\frac{1}{2.000}$ (2).

II. — Pour rechercher l'aldéhyde formique en présence d'aldéhyde éthylique, nous avons eu recours au chlorhydrate de *parahydrazino-biphényle de Fischer* signalé par Barral (*Précis d'analyse chimique*, p. 723) comme donnant avec le formol, même en présence d'aldéhyde éthylique, une hydrazone caractéristique, insoluble dans l'eau, qui se précipite en fines aiguilles jaunes.



N'ayant pu nous procurer dans le commerce ce produit, nous l'avons préparé par la méthode indiquée par Richter : on diazote la benzidine en solution chlorhydrique et on verse la solution de bidiazo ainsi obtenue dans une solution chlorhydrique de chlorure stanneux en refroidissant énergique-

(1) *Manuel pratique de l'analyse des alcools et spiritueux.*

(2) La paraldéhyde éthylique est également décelée par le réactif de Schiff : la sensibilité est aussi de l'ordre de $\frac{1}{2.000}$.

ment. On chauffe au bain-marie, on verse dans l'eau et on filtre.

Nous avons vérifié que la coloration ou le précipité obtenu avec des solutions très diluées de formol ne paraissent pas influencés par l'addition d'aldéhyde éthylique au liquide en cause.

C. — Préparation d'alcool exempt d'aldéhyde.

L'alcool éthylique à 95° (neuf ou de récupération) dont nous disposions colorait nettement le réactif de Schiff ; nous l'avons partiellement déshydraté par le carbonate de potasse, puis distillé : 500 cm³ de cet alcool à 97° G.-L. ont été chauffés 4 heures à l'ébullition au réfrigérant à reflux avec 10 grammes de chlorhydrate de métaphénylène diamine (1) ; il est important que l'alcool soit à plus de 96° G.-L. pour que la combinaison métaphénylène-aldéhyde ne soit pas hydrolysée et ne restitue pas l'aldéhyde ; puis cet alcool a été distillé rapidement ; on a recueilli successivement quatre fractions de 100 cm³ : la première donnait une légère coloration au Schiff, les trois suivantes ne donnaient rien ; l'une d'elles a été laissée dans un flacon débouché ; après une semaine, elle ne donnait encore aucune coloration ; les autres fractions ont été cependant conservées par précaution en flacons bouchés à l'émeri, à l'abri de la lumière.

Signalons qu'un précédent essai avait échoué : toutes les fractions de cet essai donnaient une coloration bien perceptible ; nous avons d'abord pensé que cet insuccès pouvait provenir d'une oxydation par des vapeurs nitreuses dégagées dans une pièce voisine ; il nous est apparu ensuite que l'incident était peut-être dû à la déshydratation par le sodium qui semble donner un alcool trop riche en aldéhyde pour que le procédé de purification réussisse.

(1) Fourni par la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis.

D. — Résultats des essais.

1° Voici d'abord le tableau résumant les *essais d'oxydation d'alcool.*

Numéro des essais	Température T	VOLUME d'alcool	VOLUME d'air sec	DURÉE de l'essai	CATALYSEUR	MILLIÈMES D'ALCOOL transformé en aldéhyde	ACIDITÉ produite
1	20°	2 cm³	44 litres	3 h.	Néant	1	Néant
Ce premier essai montre que le préchauffage de l'air dans le tube de cuivre ne suffit pas à provoquer une oxydation notable.							
2	168-170°	2 cm³	60 litres	3 h. 30'	Aucun catalyseur.	1	Néant
3	100°	2 cm³	60 litres	3 h.	Ponce imbibée d'hydrate ferrique puis calcinée.	Aldéhyde en quantité appréciable, non mesurée.	»
4	100°	2 cm³	60 litres	3 h. 15'	Ponce imbibée d'hydrate ferrique puis calcinée.	2,5	»
5	168-170°	2 cm³	60 litres	3 h. 30'	Ponce imbibée d'hydrate ferrique puis calcinée.	4	»
6	160-170°	2 cm³	60 litres	3 h. 10'	Alumine calcinée.	5	»
7	165-175°	14 cm³	60 litres	3 h.	Alumine obtenue par grattage d'aluminium sous le mercure.	5	»
8	165-170°	2 cm³	60 litres	3 h.	Tournure de cuivre sèche.	4	»
9	165-170°	2 cm³	60 litres	2 h. 55'	Tournure de cuivre et limaille de fer sèches.	5	»
10	165-170°	2 cm³	60 litres	3 h.	Cuivre précipité sur limaille de fer : on a séché le catalyseur.	10	»
11	160-165°	2 cm³	60 litres	2 h. 30'	Argent réduit et séché (1).	62	Sensible (2)

(1) Nous avons précipité du chlorure d'argent et mis du zinc dans le liquide acide : on obtient l'argent en poussière fine. Moureu et Mignonac *(loc. cit.)* préparent de l'argent très divisé, en le précipitant de sa solution de nitrate par l'aldéhyde formique sur un support inerte, tel que l'amiante en petits carrés.

(2) L'eau employée avait une légère acidité ; c'est une augmentation et non une apparition d'acidité que nous avons constatée ; en fait, la neutralisation à la phénolphtaléine de 100 cm³ d'eau de l'éprouvette E exige 3 cm³ 5 de NaOH $\frac{N}{100}$, alors que 100 cm³ de l'eau employée exigent 3 cm³ seulement.

Suite du tableau D.

Numéro des essais	Température T	VOLUME d'alcool	VOLUME d'air sec	DURÉE de l'essai	CATALYSEUR	MILLIÈMES D'ALCOOL transformé en aldéhyde	ACIDITÉ produite
12	165-170°	2 cm³	60 litres	3 h.	Oxydes de fer et d'alumine précipités et calcinés (2).	55	Sensible (1)
13	165-170°	2 cm³	65 litres	3 h.	Oxydes de fer et d'alumine provenant de la calcination des nitrates.	12	Néant
14	165-170°	2 cm³	70 litres	3 h.	Tournure d'aluminium et oxyde de fer, calcinés.	2	»
15	165-170°	2 cm³	61 litres	2 h. 30'	Carbonate et oxyde de cuivre (3).	14	»
16	165-170°	2 cm³	40 litres	3 h. 15'	Oxyde de cuivre précipité et argent réduit.	50	»
17	130-135°	2 cm³	37 litres	2 h.	Oxyde de cuivre précipité et argent réduit.	5	»
18	100°	2 cm³	35 litres	2 h.	Oxyde de cuivre précipité et argent réduit.	2	»

Enfin un essai avec de la poudre BG 5 comme catalyseur a donné un résultat négatif.

(1) Mêmes constatations que pour l'essai N° 11.

(2) On précipite par l'ammoniaque un mélange à poids égaux de nitrates de fer et d'ammoniaque et on calcine le précipité obtenu ; l'activité de ce catalyseur est signalée par *Chimie et Industrie*, déc. 1932.

(3) On précipite une solution de sulfate de cuivre par la potasse caustique et une autre fraction de cette solution par le carbonate de soude ; on mélange les précipités et on les sèche.

Les essais ci-dessus montrent qu'avec des catalyseurs simples tels que le cuivre et le fer (leurs oxydes plus exactement), on obtient une oxydation partielle de l'alcool à des températures relativement basses.

Notre méthode n'est pas assez sensible pour mettre en évidence les commencements d'oxydation qui peuvent se produire aux températures de la pratique de nos récupérations.

Il est cependant probable qu'avec certains catalyseurs cette oxydation doit être suffisante pour qu'il soit possible de la démontrer.

M. le Professeur Truchet nous a demandé de vérifier si la production d'aldéhyde que nous avons constatée dans nos essais est une *oxydation* ou une *déshydrogénation* de l'alcool.

Pour répondre à cette question, nous avons refait deux fois l'essai 12 :

12–1°, comme 12, avec un courant d'air ;

12–2°, avec un courant d'azote que, pour éliminer toute trace d'oxygène, nous faisions passer dans un tube contenant une toile de cuivre et chauffé sur une grille à gaz.

Nous avons constaté que dans l'essai 12-2° il n'y avait pas production d'aldéhyde ; dans les essais en cause il est donc assez vraisemblable qu'il y a oxydation et non déshydrogénation.

A noter que l'essai 12–1° nous a indiqué seulement 40 millièmes d'alcool transformé contre 55 pour l'essai 12, et que nous avons perçu dans l'éprouvette une odeur nettement différente de celle d'un mélange d'alcool et d'aldéhyde, ce qui donne à supposer qu'il se produit autre chose qu'une simple oxydation.

***

Nous relaterons ici un essai isolé qui nécessite une confirmation.

Nous avions placé, fin novembre 1932, dans une salle d'étuves dont la température, assez constante, est de l'ordre

de 25°, trois ballons de 2 litres environ, contenant chacun 2 cm³ d'alcool ; dans un des ballons, une nacelle suspendue au bouchon en caoutchouc contenait de l'oxyde de fer précipité sur des fibres d'amiante et séché ; dans un autre, une nacelle contenait du noir de platine précipité sur des fibres d'amiante et séché ; le troisième ballon ne comportait pas de catalyseurs.

L'alcool mis dans chaque ballon s'est vaporisé très lentement (deux semaines environ).

Neuf mois après, nous avons mis les ballons dans l'eau glacée, puis nous avons introduit avec précaution (1) un peu d'eau froide : lors de cette opération, nous avons entendu une rentrée d'air très nette dans le ballon sans catalyseur et n'avons rien remarqué pour les deux autres ballons.

Nous avons retiré avec précaution les nacelles, agité les ballons rebouchés, complété à 400 cm³ le volume d'eau de chaque ballon.

Le dosage de l'aldéhyde au Schiff nous a indiqué, à notre grande surprise, que la proportion d'alcool oxydé était d'environ $\frac{3}{1.000}$ pour le ballon à amiante platinée, $\frac{30}{1.000}$ pour le ballon à oxyde de fer, alors qu'elle était d'environ $\frac{1.000}{1.000}$ pour le ballon sans catalyseur (2).

Nous n'avons pas trouvé l'explication de cette anomalie ; cependant, l'essai montre que dans certaines conditions l'alcool s'oxyde très facilement et presque complètement sans que l'intervention d'un catalyseur soit nécessaire.

---

(1) Par un trou du bouchon qui, pendant l'essai, était fermé par une petite tige de verre.

(2) L'oxydation nous a paru totale, mais les indications du réactif de Schiff ne sont pas pour des fortes teneurs aussi certaines que pour les faibles : ceci excuse que nous ne soulignions pas qu'il n'y a peut-être pas dans le ballon assez d'oxygène pour parvenir à l'oxydation de tout l'alcool en aldéhyde.

2° *Essais d'oxydation de l'éther.*

Leurs résultats sont moins nets que ceux des essais d'oxydation d'alcool ; ceci tient :

1° à ce que l'oxydation de l'éther peut donner une certaine proportion de formol et que le réactif de Schiff ne donne ici que des indications très vagues, puisqu'il donne grossièrement la même coloration avec une certaine quantité d'aldéhyde éthylique ou avec une quantité cent fois plus grande de formol, et à ce que nous n'avons pas de réactif quantitatif bien commode pour remplacer le Schiff ;

2° à ce que nous n'avons pas su préparer un échantillon d'éther pratiquement exempt d'aldéhyde : l'éther que nous avons employé pouvait être considéré comme ayant $\frac{1}{150.000}$ d'aldéhyde éthylique (en le supposant exempt d'aldéhyde méthylique) ; comme nous le dirons plus loin, il contenait aussi une petite quantité de formol.

Signalons cependant les résultats suivants :

a) Nous avons répété avec l'éther l'essai 12.

2 cm³ d'éther ont passé sur le catalyseur en 1 heure avec 24 litres d'air à 160–165°.

La réaction de Fischer a été positive : on a obtenu une teinte brune, puis un précipité que nous n'avons pas pesé.

La même réaction faite avec l'éther initial donne une légère teinte jaune.

Il y avait donc du formol dans l'éther employé, mais il y a eu aussi formation de formol dans l'essai.

b) Nous avons répété le même essai pour vérifier s'il s'est formé de l'acide formique.

A cet effet, nous avons ajouté un peu de soude dans l'éprouvette E, concentré, puis acidifié le liquide : 2 grammes de résorcine ont été dissous dans 5 cm³ de cette solution ; on ajoute 10 cm³ de SO^4H^2 pur.

Il se produit au-dessus de l'acide sulfurique une légère bande orangée qui, d'après des essais sur des quantités connues de formiate, semble correspondre à 1 milligramme de formiate.

La réaction ne se produit pas dans un essai à blanc.

Il semble donc qu'il y a eu formation d'acide dans cet essai.

c) Le même essai de catalyse et neutralisation a été recommencé.

La recherche des formiates a encore donné un résultat positif.

D'autre part, on a recherché l'acide acétique sur une partie du liquide neutralisé : on a évaporé à sec et calciné avec As^2O^3 pour chercher à observer l'odeur de l'oxyde de cacodyle ; le résultat a été douteux (1).

***

Nous nous sommes demandé quelle indication donnait le réactif de Schiff sur le dissolvant récupéré, sur l'éther et l'alcool provenant de la rectification industrielle de ce dissolvant, sur l'alcool provenant de la rectification de l'alcool de déshydratation.

Comme on pouvait s'y attendre, tous les résultats ont été positifs ; ils ont été très irréguliers, et nous ne citerons pas de chiffres.

Signalons aussi que la rectification du dissolvant récupéré envoie à l'atmosphère des gaz contenant des quantités appréciables d'aldéhyde, comme il est facile de le vérifier en faisant barboter (une aspiration est en général nécessaire) dans de l'eau glacée les « gaz incondensables » sortant des deux colonnes à éther et alcool. Comme c'était à prévoir, ce sont les gaz sortant de la colonne à éther qui, dans un temps donné, entraînent le plus d'aldéhyde.

---

(1) C'est-à-dire que l'un de nous (mon collaborateur Jourdin ou moi) reconnaissait l'odeur en question et que l'autre se refusait à la reconnaître.

***

Nous avions songé à essayer de doser l'aldéhyde éthylique dans les eaux de notre atelier de trempage ; cet essai est pratiquement impossible, les eaux employées au trempage (eau de la Jalle ou eau de Cap de Bos) marquant toutes deux fortement au Schiff.

Nous avons trempé au Laboratoire dans de l'eau distillée neutre au Schiff de la poudre verte (BM 7 à 20 % de matières volatiles) pendant 12 heures à froid : l'eau ne contient pas d'aldéhyde, ce qui, compte tenu de ce que le dissolvant récupéré correspondant en contient, semble indiquer que l'oxydation du dissolvant se produit dans les vapeurs de nos appareils de récupération et non dans la masse de la poudre (ce qui est d'ailleurs naturel).

Si, au laboratoire, on trempe la même poudre dans de l'eau bouillante pendant 48 heures, on reconnaît nettement la présence d'acide acétique dans les eaux : on ne trouve pas de formiate.

Cette apparition de l'acide acétique dans un trempage prolongé et à 100° n'est pas pour encourager à tremper ni trop longtemps ni à température trop élevée.

Incidemment, nous indiquons que des pâtes chargées de 1 % d'acide acétique donnent, d'ailleurs de façon irrégulière, des colorations bleues analogues à celles constatées à diverses reprises dans nos poudreries.

La poudre chargée de 1 % d'acide formique prend une coloration gris bleu.

3° *Oxydation de l'aldéhyde.*

Nous avons parlé plus haut de la facilité avec laquelle l'aldéhyde s'oxyde.

Des essais très simples montrent cette facilité.

Mettons un peu d'aldéhyde dans un cristallisoir et immergeons-y un papier de tournesol bleu : le papier reste bleu tant qu'il est recouvert de liquide ; l'aldéhyde s'évapore ; lorsque l'évaporation est achevée le papier devient pelure d'oignon.

Même résultat si on remplace l'aldéhyde par un mélange d'aldéhyde et d'éther ou par un mélange d'aldéhyde, d'alcool et d'éther.

Mais si on ajoute à l'aldéhyde ou à un de ces mélanges une petite quantité d'eau neutre, le papier rougit dans le liquide, probablement surtout sous l'action de l'oxygène dissous dans l'eau, car le rougissement est moins rapide si on emploie de l'eau récemment bouillie.

Si dans notre appareil d'oxydation nous faisons couler de l'aldéhyde, l'apparition d'acidité dans l'éprouvette E est immédiate sans catalyseur ni chauffage du tube T ni préchauffage de l'air.

Cette constatation n'est pas en contradiction avec le fait que nos essais d'oxydation d'alcool n'ont indiqué qu'exceptionnellement d'apparition d'acidité : l'aldéhyde produite ne s'oxydait pas vraisemblablement parce qu'elle était très diluée dans le mélange d'air et de vapeurs d'alcool.

E. — **Conclusions.**

Bien qu'incomplets ces essais montrent que l'on doit redouter la production d'acide acétique dans les traitements de la poudre.

Comme il ne paraît pas douteux que la présence d'acidité dans la poudre n'est pas favorable à sa conservation (à sa stabilité chimique), il convient de réduire les chances de production d'acidité en faisant la récupération et le trempage à température aussi basse que possible.

Il y aurait aussi intérêt, pour réduire ces possibilités d'oxydation, à adopter le procédé de récupération en atmos-

phère inerte (fumées des chaufferies épurées) préconisé par Desmaroux (*Mémorial des poudres*, 1924, p. 227) dans un tout autre but : éviter des explosions gazeuses en abaissant suffisamment la teneur en oxygène pour qu'une inflammation ne puisse se propager ni dans le milieu gazeux, ni par la poudre.

QUATRIÈME PARTIE

ESSAIS DE DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DE LA NITROCELLULOSE

M. le Doyen Dupont nous a recommandé de faire quelques essais d'application de la méthode crysoscopique à la détermination du poids moléculaire de la nitrocellulose.

Au cours de ces essais, nous avons étudié la constante cryoscopique du camphre sur la valeur de laquelle les auteurs ne sont pas d'accord.

Ce sont les résultats bien imparfaits de ces essais que nous allons exposer dans cette dernière partie de notre travail (1).

I. — *Etude de la constante cryoscopique du camphre*

Jouniaux *(Bull. Soc. chim.*, 1912, XI, 546 et 722) a appelé l'attention sur la constante cryoscopique élevée du camphre : il a attribué à cette constante la valeur K=492 à 505, en se basant sur la détermination du point de solidification de mélanges de camphre et de poids variables de diverses substances à poids moléculaire connu : il appréciait ce point de solidification non par observation directe du premier cristal,

(1) La partie expérimentale intéressant la constante du camphre a été conduite par M. Mothes, celle relative au poids moléculaire de la nitrocellulose par M. Liogier qui m'ont très utilement aidé par leur patiente et adroite collaboration.

mais par lecture de la courbe de refroidissement du mélange fondu.

Rast, dans des essais de microcryoscopie dans le camphre *(Berichte,* 55, 1922, pp. 1051 et 3727) a admis sans discussion une constante différente K=400, déduite de la lecture du graphique des points de fusion des mélanges de salol et camphre déterminé par Caille *(Comptes rendus,* 1909, 148, p. 146).

Rast ignorait les travaux de Jouniaux et n'a pas cherché à expliquer pourquoi, avec une constante de 400, il arrivait à retrouver par cryoscopie les poids moléculaires de corps purs bien connus, alors que Jouniaux avait réalisé la même vérification avec une constante de 498.

Trogus *(Naturwissenschaften,* 4 mai 1928, p. 315) a vérifié avec la naphtaline que la valeur K=400, admise par Rast, était satisfaisante.

Le Fèvre et Webb *(Journ. of the Chem. Soc.,* 1931, p. 1211) ont relevé la contradiction entre les travaux de Jouniaux et de Rast ; après avoir déterminé à nouveau le graphique des points de fusion des mélanges de salol et de camphre, ils ont conclu que le chiffre de Jouniaux était « préférable » à celui de Caille (plus exactement : de Rast, car Caille n'avait pas parlé de constante cryoscopique).

Le Fèvre et Webb signalent par ailleurs qu'on peut déduire la constante cryoscopique du camphre des points de fusion de ses mélanges avec le phénol (Wood et Scott, *Journ. of the Chem. Soc.* 1910, 97, p. 1573) ; ils considèrent (à tort, nous le dirons) que les chiffres ainsi obtenus sont suspects parce que le phénol se combine avec le camphre.

Dans un second travail de 1931 (1), Le Fèvre est revenu sur sa première opinion et a déduit d'un certain nombre de mesures que la valeur admise par Rast était décidément préférable à celle de Jouniaux ; Le Fèvre a proposé pour K la valeur 396.

(1) En collaboration avec Mlle Tideman, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1931, p. 1729.

Désirant tenter quelques essais de cryoscopie dans le camphre, nous avons été conduit à examiner les travaux dont nous venons de parler en vue de choisir une valeur raisonnable pour K.

Nous avons rapproché ces résultats des graphiques de fusion que nous avions ou avons déterminés pour divers mélanges binaires contenant du camphre.

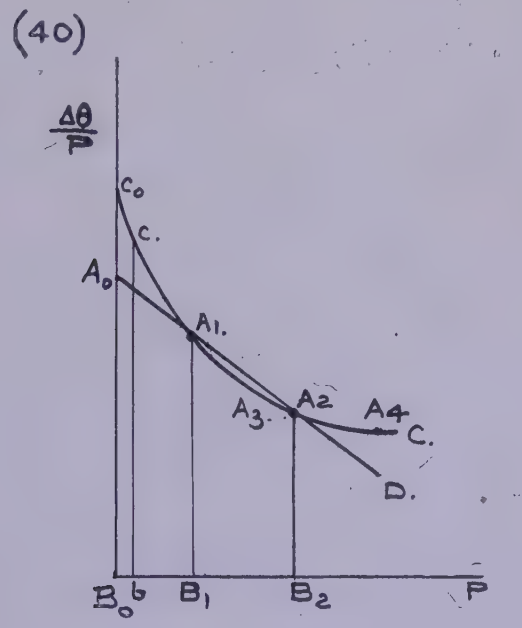


Fig. 40.

Tout d'abord, nous rappelons la définition de la constante cryoscopique : si on dissout dans 100 grammes d'un solvant P grammes d'un corps de poids moléculaire M, le point de fusion du solvant s'abaisse de $\Delta 0$. La constante cryoscopique du solvant est la limite du rapport $\frac{\Delta 0}{P}$, lorsque P ou $\Delta 0$ tendent vers O ; le fait que la limite de ce rapport est indépendante du corps dissous constitue l'une des lois de Raoult.

Figurons (graphique 40) la courbe $\frac{\Delta\theta}{P} = f(P)$ pour le corps (M) et pour un solvant donné : la constante cryoscopique du solvant est $M \times B_0C_0$; comme $\Delta\theta$ est entaché d'une erreur de lecture pratiquement constante, il est difficile de déterminer exactement $\Delta\theta$ lorsque P est petit ; on ne peut donc en principe déterminer la constante cryoscopique en prenant une concentration $P = B_0b$ très petite et admettant que le $\frac{\Delta\theta}{P}$ à l'origine (B_0C_0) est égal à bc ; cette microcyoscopie ne peut réussir que dans des cas particuliers : lorsque K et par suite $\Delta\theta$ sont grands ; c'est le cas de la camphénylone (K=610), du chlorure de bornyle (K=525) et aussi du camphre.

Dans le cas général, il faut déterminer plusieurs points A_1, A_2, A_3, A_4, de la courbe, tracer celle-ci et prendre son point d'intersection C_0 avec l'axe des ordonnées.

Fort heureusement, le problème se simplifie avec la plupart des solvants ; la courbe C se confond pratiquement avec une droite D, dont il suffit de déterminer deux points par deux mesures cryoscopiques :

1° On mesure le point de fusion du solvant t_0 ;

2° On mesure le point de fusion d'une solution à concentration P_1, d'où $\Delta\theta_1 = t_0 - t_1$;

3° On ajoute du corps dissous ; la concentration devient P_2, et on détermine $\Delta\theta_2 = t_0 - t_2$.

On en déduit, par un calcul bien connu :

$$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0 = \frac{\Delta\theta_1 . \Delta\theta_2 (P_2 - P_1)}{P_1 . P_2 (\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1)}$$

Si, d'ailleurs, la courbe C n'est pas une droite, le remplacement de la courbe C par une corde A_1, A_2 ne paraît admissible que si les points A_0, A_1, A_2, ne sont pas très éloignés les uns des autres.

Jouniaux a négligé cette précaution ; il déduit par exemple K de $\Delta\theta$ s'élevant à 65° (acide benzoïque), 67° (pyrogallol) et 99° (mononitronaphtaline).

A. — Valeur de K déduite de diverses publications.

Si l'on se reporte aux graphiques publiés par Caille dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1er juin 1909)

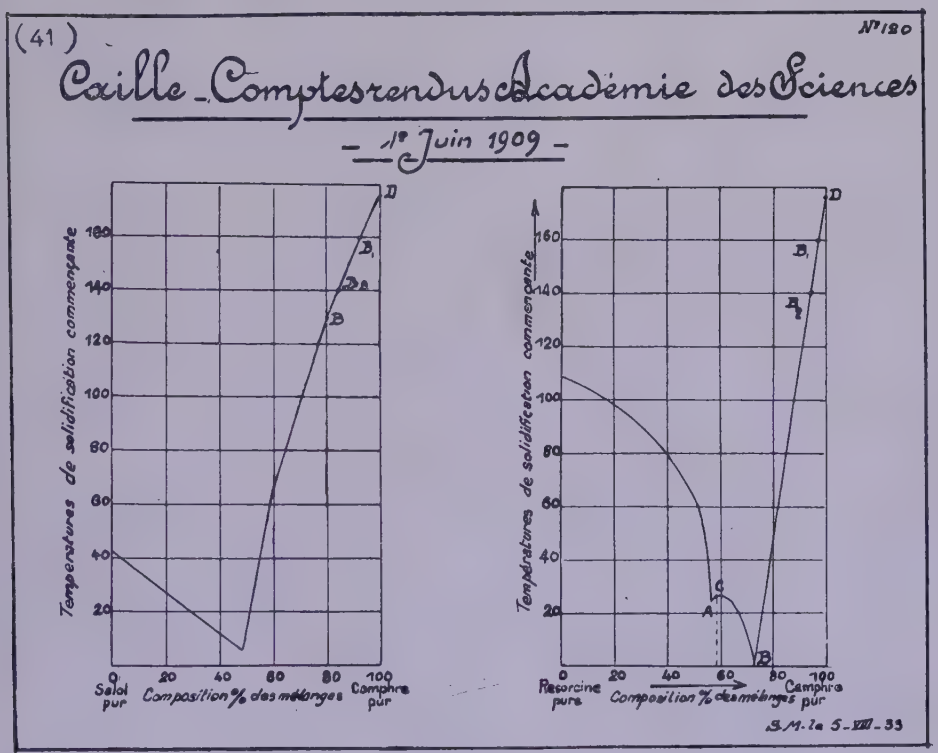


Fig. 41.

et reproduits en vraie grandeur sur le graphique 41, on constate que le graphique des points de solidification commençante des mélanges (salol-camphre) ou (camphre-résorcine) contenant une forte proportion de camphre comporte une droite DB sur laquelle on peut relever les points B_1B_2.

	B_1			B_2				
	$\Delta\theta_1$	P_1	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_1$	$\Delta\theta_2$	P_2	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_2$	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$	K
Salol M = 214 .	17,5	7,6	2,3	37,5	19,9	1,89	2,66	569
Résorcine M = 110	17,5	2,81	6,23	37,5	6,82	5,52	6,85	753

La constante K, déduite du graphique de Caille (salol-camphre), soit 569, est donc bien différente de celle que Rast puis Le Fèvre ont admise (400), probablement par suite d'une erreur de calcul.

B. — **Travaux de Jouniaux.**

Dans son travail *(Bull. Soc. chim.*, 1912, 11, 722), Jouniaux calcule la constante cryoscopique du camphre à l'aide des nombres du tableau ci-après :

	B_1			B_2				
	$\Delta\theta_1$	P_1	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_1$	$\Delta\theta_2$	P_2	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_2$	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$	K
Naphtaline M = 128 ...	32,5	9,36	3,47	65°	21,05	3,08	3,85	494
Mononitro-naphtaline M = 172 ...	33,2	12,57	2,64	99°2	48,5	2,04	2,94	505
Naphtylamine M = 142 ...	33,2	10,38	3,19	67°2	23,355	2,88	3,51	499
Pyrogallol M = 126 ...	33,2	9,21	3,60	67°	20,723	3,23	3,97	500
Acide benzoïque M = 122	32,5	8,918	3,65	65°2	20,065	3,17	4,03	492

Jouniaux a déduit la constante K de points des fusions de mélanges beaucoup trop riches en camphre ; on peut conclure de ses propres travaux que le camphre paraît avoir une constante cryoscopique un peu plus élevée qu'il ne l'a indiqué.

En effet, Jouniaux précise dans ses deux publications de 1912 que les graphiques des points de fusion des mélanges binaires qu'il a étudiés comprennent une partie rectiligne partant du point de fusion du camphre pur et se prolongeant jusqu'à l'eutectique B (1).

Si X est le poids du corps mélangé au camphre entrant dans 100 grammes de mélange, on a, d'après Jouniaux, $\Delta\theta$ gardant la signification déjà donnée :

$$\Delta\theta = aX$$

a étant une constante.

D'autre part, la concentration P est reliée à X par la formule :

$$P = \frac{100X}{100 - X}$$

d'où :

$$X = \frac{100P}{100 + P}$$

et par suite :

$$\Delta\theta = a\frac{100P}{100 + P}$$ (cette courbe est une hyperbole),

d'où :

$$\frac{\Delta\theta}{P} = a\frac{100}{100 + P}$$

c'est-à-dire par définition de la tangente d'une courbe :

$$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0 = a,$$

(1) Les corps dont Jouniaux a étudié le mélange avec le camphre ne forment pas de combinaison avec celui-ci,

la constante cryoscopique $K = M \times \left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$ se déduit donc facilement des tableaux ou graphiques des mélanges étudiés par Jouniaux.

En se reportant aux indications de Jouniaux, on trouve ainsi avec l'α-mononitronaphtaline 513 au lieu de 505, et avec l'acide benzoïque 502 au lieu de 492.

C. — **Essais de Wood et Scott.**

Wood et Scott *(Journ. of the Chem. Soc.*, 1910, Trans., p. 1573) ont étudié le graphique de congélation des mélanges de camphre et de phénol.

De leur travail, on peut extraire les nombres suivants :

$\Delta\theta_1 = 16°5$ $\quad$ $P_1 = 4{,}18$

$\Delta\theta_2 = 23°5$ $\quad$ $P_2 = 6{,}32$

d'où l'on peut déduire :

$$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0 = 4{,}50 \quad \text{et} \quad K = 423$$

Mais les essais de ces auteurs peuvent difficilement servir pour déterminer avec précision une constante cryoscopique, car les deux points suivants du graphique correspondant à des concentrations plus fortes donneraient une constante nettement inférieure à 400.

Les essais de Le Fèvre et Webb *(loc. cit)* avec le mélange salol-camphre donnent une constante de 600 environ.

Ces auteurs paraissent d'ailleurs — non sans raison — avoir quelque scepticisme sur la précision avec laquelle on peut déterminer une constante cryoscopique puisque, ayant exposé comment de leurs mesures prises isolément on peut déduire les valeurs suivantes de la constante : 608, 597, 582, 590, ils concluent simplement en déclarant que la valeur

K=500, trouvée par Jouniaux est préférable à celle de Rast (K=400).

Dans son second travail *(loc. cit)*, Le Fèvre a déduit K de l'étude des points de fusion des mélanges de camphre et d'acide salicylique.

Des nombres qu'il donne, on déduit :

	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta_2$	P_2	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$	K
4.8	1.49	7	2.42	3.94	544

On arrive donc à ce résultat paradoxal que Le Fèvre, ayant publié ce second travail pour démontrer qu'il s'était trompé dans un précédent travail en adoptant la constante 500, confirme cette constante par un des travaux *accessoires* cités dans ce second travail.

Ceci tient à ce que Le Fèvre n'a pas admis que la loi de Raoult est une loi limite et qu'il a, comme le font beaucoup de gens, déduit diverses valeurs de K de mesures considérées isolément et d'ailleurs toutes faites avec des concentrations trop fortes.

D. — **Nouveaux essais.**

Nous avons entrepris quelques déterminations de la constante K en mélangeant au camphre divers produits faciles à obtenir dans un état de pureté satisfaisante.

Nous opérions sur des tubes à essais contenant 10 grammes de mélange : le tube était chauffé dans un vase contenant de l'acide sulfurique dont la transparence était assurée par l'addition d'un cristal de nitrate d'ammoniaque ; un agitateur en verre mû à la main permettait d'uniformiser la température dans l'acide sulfurique.

Après quelques essais de détermination du point de soli-

dification (apparition des cristaux) (1), nous avons constaté qu'il était assez difficile de saisir celui-ci et qu'il était plus commode d'observer le point de fusion (disparition du dernier cristal).

La température était mesurée avec un thermomètre différentiel de Roberteau, gradué en $\frac{1}{20}$ de degré : on faisait la correction de colonne émergente.

L'agitation se faisait à la main (2).

Pour faciliter l'observation, nous placions en arrière de l'appareil une forte lampe dépolie.

Nous avons employé soit du camphre du Japon, en plaques, fortement dextrogyre, soit du camphre synthétique cristallisé, pratiquement inactif.

Ces deux qualités avaient un point de fusion d'environ 177°, variable de quelques dixièmes de degré d'un échantillon à l'autre, mais toujours assez difficile à relever : des essais de sublimation d'une part et un essai de cristallisation dans l'alcool d'autre part n'ont pas amélioré ce point de fusion ; au contraire, nous avons pu le relever de 0°5 à 0°8 en le plaçant dans une étuve à 60° et le chauffant quelques heures en le remuant de temps à autre ; nous arrêtions après perte de poids de 25 à 35 % ; le camphre ainsi purifié doit être conservé à l'abri de l'humidité, qui abaisse facilement son point de fusion de 0°5.

Dans les essais cryoscopiques, on opère habituellement en prenant le point de fusion du solvant pur, puis le point de fusion après addition de 1 % du corps en cause, puis, toujours dans le même tube, le point de fusion après nouvelle addition de 1 % du corps en cause.

---

(1) Méthode que nous avons employée pour les essais de cryoscopie dans le camphre fondu.

(2) Quelques essais nous ont montré l'avantage du mode opératoire de Beckmann, qui trace la courbe de refroidissement et prend comme point de solidification l'instant où la vitesse de refroidissement commence à diminuer ; à raison de la faible valeur de l'abaissement du camphre, la découverte des variations de courbure à une telle courbe est fort délicate, peut-être pratiquement impossible.

Les corps que nous avons utilisés étant plus ou moins oxydables, il nous a paru plus commode (quoique moins précis) de comparer les points de fusion de trois tubes contenant le solvant : pur, mélangé à 1 % du corps, mélangé à 2 % du corps.

Lorsqu'on prépare les tubes de mélange ou de camphre pur, il faut bien boucher les tubes après s'être efforcé de laisser chaque mélange à l'air le moins de temps possible et le même temps.

Voici quelques résultats (tableau page 192).

	$\Delta\theta_1$	P_1	$\Delta\theta_2$	P_2	$\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$	K
Camphre naturel + acide benzoïque.	3.5	1.1	6.81	2.45	3.68	449
Camphre naturel + hydroquinone	19.0	5.15	37.7	10.9	3.94	433
Camphre naturel + pyrocatéchine.	8.4	2.32	19.0	5.22	3.62	399
Camphre naturel + pyrocatéchine.	0.19	5.22	66.4	17.39	3.67	403
Camphre naturel + β naphtylamine (1).	3.0	1.01	5.95	2.04	3.02	428
Camphre naturel + β naphtylamine (1).	5.95	2.04	8.89	3.09	3.05	433
Camphre synthétique + α naphtylamine	3.25	1.01	6.75	2.07	3.18	454
Ce dernier mélange est particulièrement oxydable ce qui a obligé à opérer rapidement.						
Camphre synthétique + diphénylamine.	1.5	0.49	3.1	1.07	3.21	542
Camphre synthétique + diphénylamine. . . . . (autre essai)	29.5	11.1	64.1	25.0	2.77	468
Camphre synthétique + β naphtylamine	3.2	1.01	6.6	2.02	3.07	439
Camphre synthétique + β naphtylamine . . . . (autre essai)	3.2	1.00	6.5	2.04	3.21	459

(1) Exceptionnellement, ces essais ont été faits en prenant les points de solidification ; agitation pendant le refroidissement ; pas d'amorçage, des essais préliminaires ayant paru montrer que la surfusion est ici négligeable.

J'ai enfin déterminé quelques points de la courbe $\frac{\Delta\theta}{P} = f(P)$ pour les mélanges de camphre et de résorcine.

Voici les résultats obtenus :

P	$\frac{\Delta\theta}{P}$
1.05	3.76
1.95	4.13
3.06	3.95
4.05	3.92
9.97	4.13

Ces valeurs assez discordantes ne permettent pas de déterminer avec certitude le $\left(\frac{\Delta\theta}{P}\right)_0$: toutefois, on peut admettre que celui-ci est de l'ordre de 4, c'est-à-dire que la constante cryoscopique est de l'ordre de $4 \times 110 = 440$.

Il semble donc résulter de nos essais que la constante cryoscopique du camphre est voisine de 440 ; je ne crois d'ailleurs pas qu'on puisse la déterminer avec beaucoup de précision.

Il faut bien ajouter ceci :

Nous avons peut-être mal choisi les corps que nous avons dissous dans le camphre : les mélanges avec l'hydroquinone, le pyrocatechine, l'α-naphtylamine brunissent assez vite, ce qui peut faire soupçonner des phénomènes d'oxydation qui troublent l'étude cryoscopique.

Mais on ne saurait nous reprocher d'avoir utilisé des corps qui se combinent avec le camphre : la résorcine, l'hydroquinone et la pyrocatéchine forment avec le camphre des combinaisons définies mises en évidence par les graphiques des points de fusion des mélanges.

On trouvera sur la figure 42 ces graphiques que nous avons déterminés à l'occasion d'une autre étude ; nous avons aussi reproduit le graphique de Caille, intéressant les mélanges de camphre et de résorcine.

Comme Jouniaux l'a rappelé, même lorsque le corps dissous

existe dans la dissolution à l'état de combinaison avec le dissolvant, on obtient l'abaissement moléculaire réel de ce corps supposé non combiné en multipliant le coefficient d'abaissement à l'origine par le poids moléculaire du corps supposé libre.

II. — *Recherches antérieures sur le poids moléculaire des celluloses et nitrocelluloses.*

Elles sont peu nombreuses et les résultats ne sont pas concordants.

Skraup (cité par Clément et Rivière, *La Cellulose*, p. 1) aurait trouvé pour poids moléculaire de la cellulose 34 ($C^6H^{10}O^5$).

Nous n'avons pas trouvé ce résultat dans le travail de ce chercheur : *Notizen über Cellulose*, publié dans les *Berichte* (1899, 32, p. 2413), et ne savons pas par quel procédé il a fait cette détermination.

Bumcke et Wolffenstein *(Berichte*, 1899, 32, p. 2493) ont déterminé l'élévation du point d'ébullition de l'acétone dans laquelle on dissout des nitrocelluloses (ou nitrohydrocelluloses).

Avec les nitrocelluloses solubles dans l'alcool (à faible degré de nitration) ils ont obtenu pour la nitrohydrocellulose un poids moléculaire moyen de 1350 (1), ce qui correspond à une formule en C^{36}.

Ils exposent d'ailleurs que cette formule en C^{63} leur paraît correspondre pour la cellulose à la formule $C^{72}H^{120}O^{60}$ (M = 1944).

Ils signalent que les nitrocelluloses à forte nitration leur ont donné des résultats beaucoup plus irréguliers.

Nastukoff *(Berichte*, 1900, 33, p. 2237) a déterminé l'élé-

(1) Résultats extrêmes : 1164 et 1487.

Fusibilité des mélanges de Camphre avec un des diphénols.

Pyrocatéchine, Résorcine, Hydroquinone

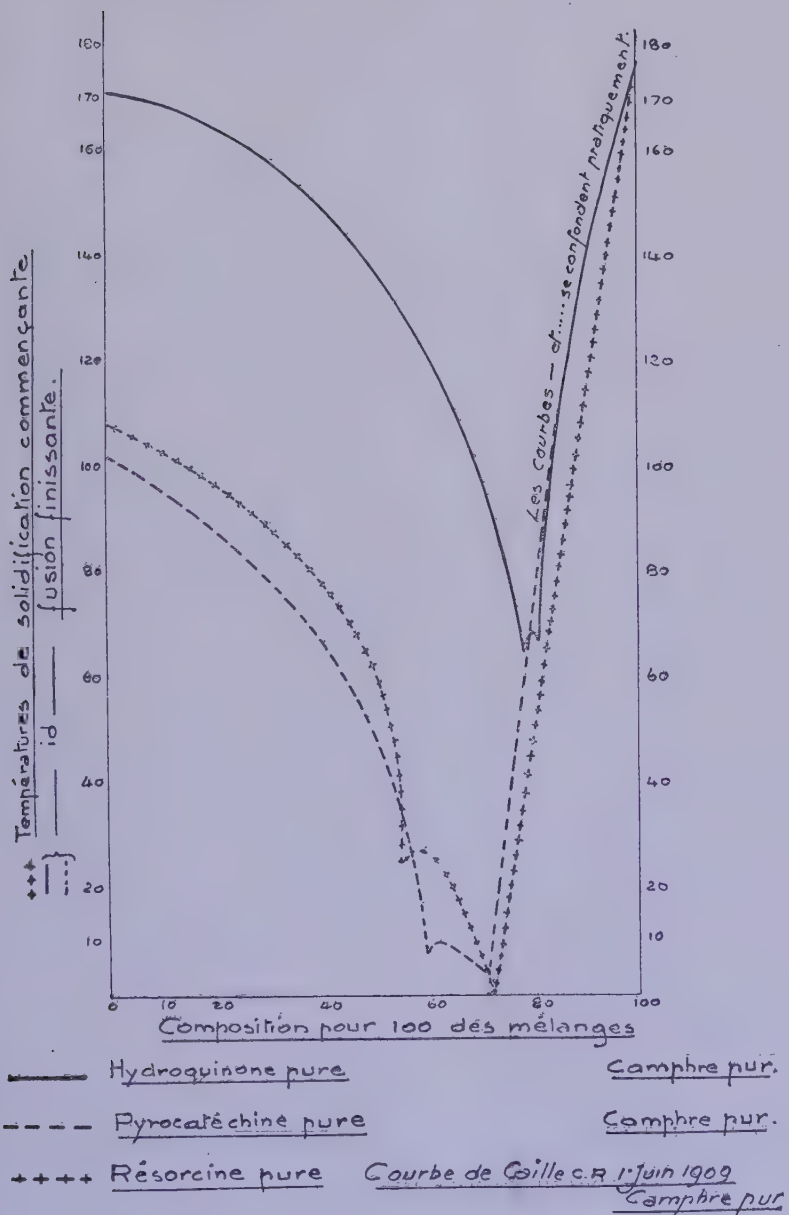


FIG. 42.

vation du point d'ébullition du nitrobenzol (constante ébullioscopique 50) dans lequel on dissout de la triacétylcellulose ou de la triacétyloxycellulose ; il employait comme matière première le papier à filtrer suédois de Schleicher et Schüll, qu'il oxydait en oxycellulose à l'aide de chlorure de chaux.

Il a cru pouvoir déduire de ses mesures que la molécule de cellulose serait 40 ($C^6H^{10}O^5$).

Berl et Fodor *(Z. f. d. g. Schiess. und Sprengstoffwesen,* 1910, p. 254) ont, en traitant des nitrocelluloses par la soude ou la potasse alcoolique, obtenu des produits de saponification limitée contenant de 7 à 9 % d'azote dont ils ont déterminé le poids moléculaire par la méthode ébullioscopique avec l'alcool absolu ou l'éther ordinaire anhydre (!). Le poids moléculaire déduit de l'abaissement constaté après une première addition de nitrocellulose est de 887, nombre qui, compte tenu du taux d'azote, correspond à peu près à la formule d'un pentanitrate en C^{24} (1) ; Berl et Fodor ont noté qu'une seconde addition de nitrocellulose au collodion donne une élévation du point d'ébullition sensiblement inférieure à la première, ce qu'ils croient pouvoir attribuer à une destruction partielle du nitrate.

Mosenthal *(Journ. of the Soc. of Chem. Industry,* 1911, p. 782) rappelle les travaux de Berl et Fodor ; il signale aussi que la nitrocellulose précipitée de sa solution dans un solvant quelconque a une viscosité moindre qu'avant dissolution ; il indique que l'ébullioscopie comme la cryoscopie peuvent être appliquées aux nitrocelluloses à basse viscosité obtenues par des séries de dissolutions, précipitations et redissolutions successives ; mais il ne donne aucun résultat des expériences qu'il a pu faire avec ces produits à basse viscosité.

Heuser (1925, cité par Worden, *Technology of cellulose*

---

(1) Le poids moléculaire d'une nitrocellulose $C^{24}H^{40-n}O^{20-n}(NO^3)^n$ est $648+45n$; le taux d'azote étant $N=100\,\frac{14n}{648+45n}$, le poids moléculaire est $\frac{907.200}{1400-45N}$; 887 correspond à N=8,3 %.

ethers, 1932, p. 1105) a déterminé le poids moléculaire de la méthylcellulose en solution aqueuse ; il a déduit de ses essais que le poids moléculaire de la cellulose de coton est de 6.000 – 8.000, ce qui correspond à 40 ou 50 groupes $C^6 H^{10} O^5$.

Trogus (*Naturwissenschaften*, 4 mai 1928, p. 315) a étudié les points de fusion de mélanges de camphre et nitrocellulose à 13,5 d'azote ; ses essais ont été faits (1) soit par la méthode de Rast (point de fusion en tube capillaire), soit par l'étude de la courbe de refroidissement.

En admettant 400 comme constante cryoscopique du camphre, Trogus trouve comme poids moléculaire 290 environ, ce qui correspondrait à une formule en C^6.

De nouveaux essais ont montré à ce chercheur que les résultats dépendaient beaucoup de la nitrocellulose essayée et l'ont conduit à interrompre provisoirement ces déterminations (2).

Staudinger et Scholz (*Chmisches Centralblatt*, 1932, II, p. 1910) déduisent de mesures de viscosité dans la solution de Schweizer que le poids moléculaire de la cellulose, variable avec les traitements subis, peut aller de 20.000 à 120.000, cette dernière valeur s'appliquant à du coton purifié en atmosphère d'azote.

Dans une autre communication (*Chemisches Centralblatt*, 1932, II, p. 1912), ces chercheurs déduisent de mesures de viscosité que les nitrocelluloses obtenues à partir de coton non blanchi ont un poids moléculaire d'environ 1.000.000 ; ils confirment leur précédente indication, que la purification du coton brut, même à l'abri de l'air, dégrade la cellulose et conduit à des nitrocelluloses à poids moléculaire plus faible.

Buchner et Samwell (*Trans. Faraday Soc.*, janv. 1933) ont déduit le poids moléculaire (ou le poids des particules)

---

(1) Communication personnelle de Trogus.

(2) La cryoscopie dans le camphre a été utilisée par Ulmann et Hess (*Berichte*, avril 1933, p. 495) pour la détermination du poids moléculaire de l'octoacétate de cellobiose et de l'hendécaméthylcellotriose.

d'acétocellulose de la mesure de la pression osmotique des solutions de cet ester dans différents solvants. Ils trouvent que ce poids moléculaire est d'environ 35.000, chiffre en accord, disent-ils, avec les valeurs trouvées pour la cellulose par divers auteurs (1). Haworth aurait donné, en 1932, 25.000 à 30.000 ; Schmitt, en 1931, 16.000 au moins ; Stamm, en 1930, aurait trouvé 40.000 par la méthode ultracentrifuge de Svedberg.)

Buchner et Samwell parlent de travaux poursuivis (2) par Stentel par la même méthode de la pression osmotique ; ce chercheur aurait trouvé 12.000 à 20.000 sur des échantillons qui semblent être des nitrocelluloses pour celluloïd et dont les viscosités variaient entre *a* et 23 *a*.

Enfin, Grard (3) a étudié la pression osmotique des collodions formés avec l'acétone par une nitrocellulose ayant subi un traitement en autoclave à 130° en bouillie aqueuse et pendant des temps variables.

Il a conclu de ses essais que la pression osmotique de l'échantillon initial correspond à un poids moléculaire de 50.000.

Il indique que la baisse de viscosité comme l'élévation de la pression osmotique que produit le traitement en autoclave sont une preuve de la dégradation de la nitrocellulose, dégradation qui est corrélative de l'abaissement du poids moléculaire.

III. — *Cryoscopie dans la camphénylone.*

MM. Dulou et Snitter ont étudié (4) dans le laboratoire de M. le Doyen G. Dupont une cétone dérivée du camphène, la camphénylone, dont ils ont mis en évidence la propriété

---

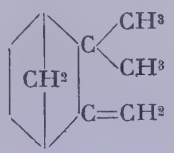
(1) Dont nous n'avons pas lu les travaux.
(2) Non encore publiés.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1933, p. 773.
(4) Ces études seront exposées dans la thèse de doctorat de M. Dulou. Voir aussi Snitter, *Bulletin de l'Institut du Pin*, sept. 1933.

remarquable d'avoir la constante cryoscopique la plus élevée de tous les solvants organiques étudiés (1).

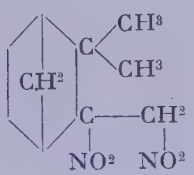
Grâce à leurs obligeants conseils, nous avons pu préparer à Saint-Médard ce solvant qui, jusqu'à leurs récentes études, n'avait jamais été obtenu dans une préparation un peu importante avec un rendement intéressant.

La préparation de la camphénylone se fait suivant le procédé indiqué par Hintikka et Comppa (*Annalen der Chemie*, 1912, 387, p. 293).

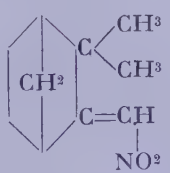
a) Le camphène $C^{10}H^{16}$ ou :



traité en solution par les vapeurs nitreuses sèches donne un dérivé nitré :

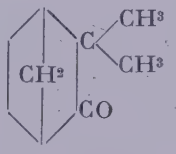


dont NO^2H s'élimine spontanément pour donner le nitrite de camphénylène (camphène ω-nitré) :



(1) Le Fèvre et Webb ont signalé que le chlorure de bornyle a une constante particulièrement élevée : 550 ; mais ce corps ne dissout pas la nitrocellulose.

b) Ce nitrite saponifié par la potasse alcoolique donne, avec un fort dégagement de gaz ammoniac, la camphénylone :



$C^9H^{14}O$

et des produits plus ou moins bien connus.

L'opération *a*) se fait dans l'appareil représenté par le croquis 43 ; les vapeurs nitreuses sont produites dans le ballon A par la réaction de l'acide nitrique à densité 1,4 sur l'amidon des ménages (¹) ; cette réaction doit être amorcée par un chauffage au bain-marie dont on supprime l'action dès que la réaction devient visible ; le bain-marie qui entoure le premier ballon est rempli d'eau froide au commencement de la réaction, puis supprimé ; pour terminer la réaction on remet le bain-marie et on le chauffe peu à peu jusqu'à 60°.

Le flacon *a* était destiné à recueillir éventuellement l'acide nitrique entraîné ; nous n'avons en fait jamais observé d'entraînement ; ce flacon nous a servi de régulateur de vapeurs nitreuses ; on le plonge dans l'eau glacée si la réaction dans A est un peu vive ; il se condense alors du NO^2 liquide dans *a*, on fait dégager ultérieurement ce NO^2 en remplaçant l'eaû froide par de l'eau tiède.

La ligroïne utilisée est la fraction de l'essence tourisme obtenue entre 100 et 110 après deux distillations successives ; nous avions d'abord employé le chloroforme que nous avons abandonné pour rapprocher notre procédé opératoire de celui de M. Dulou.

Lorsque le ballon A ne dégage plus de vapeurs nitreuses, on le remplace par un autre ; lorsqu'on fait une première opération avec des matières neuves dans B et C, on constate

---

(1) M. Dulou préfère la réaction de l'acide nitrique sur l'anhydride arsénieux. On peut aussi utiliser l'action réductrice de la pyrite de fer ou du soufre sur un mélange sulfonitrique ; cette réduction a été, il y a quinze ans, appliquée pour une production industrielle spéciale de NO^2 liquide.

— APPAREIL POUR LA NITRATION DU CAMPHENE. —

(43)

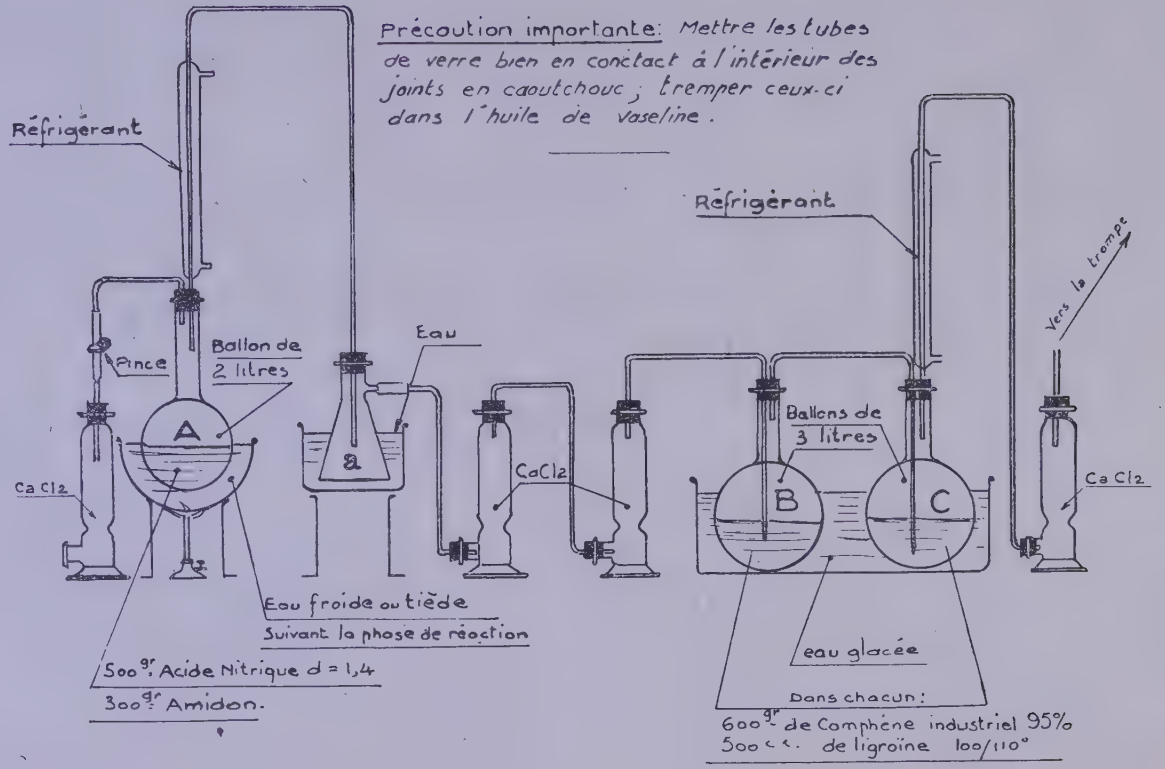


FIG. 43.

nettement que toutes les vapeurs rouges sont arrêtées par B et que le contenu de C reste incolore ; lorsque le camphène de B est près d'être saturé, on voit les vapeurs rouges passer dans C ; puis le liquide de B brunit par suite d'une liquéfaction de peroxyde d'azote ; le refroidissement ne doit pas être trop énergique afin d'éviter cette liquéfaction inutile.

On retire B, on met C à sa place, on met à la place de C un nouveau ballon à camphène et on continue l'opération.

Le ballon B est chauffé doucement au bain-marie pour faire dégager les vapeurs nitreuses qui n'ont pas réagi.

L'opération *b*) se fait dans un ballon de 5 litres contenant :

1.600 grammes d'eau ;
600 grammes de KOH ;
200 grammes d'alcool à 95°,

et le quart du ballon B (c'est-à-dire le dérivé ω–nitré correspondant à 150 grammes de camphène).

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant au moins 14 heures et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz ammoniac.

Puis on entraîne à la vapeur d'eau la camphénylone formée et les solvants ; on sale le distillat, ce qui donne une couche eau salée et une couche solvants et camphénylone.

On sépare par décantation à la boule cette dernière couche ; on sèche sur le sulfate de soude anhydre, on filtre, puis on distille le filtrat.

La camphénylone passe entre 191–199 si on opère à la pression ordinaire, mais il est préférable de distiller sous le vide : dans chaque distillation, nous séparions :

a) la ligroïne (qu'on condensait par un mélange réfrigérant pour ne pas détériorer notre pompe de Gaiffe) ;
b) (à l'estime) une tête ;
c) de la camphénylone (reconnaissable par sa solidification en gelée presque dès la sortie du ballon de distillation, ce qui entraînait des risques d'obstruction).

d) (à l'estime) une queue assez forte,

b et *c* étaient repassés dans la distillation d'une autre opération.

Le produit obtenu est formé de cristaux mous, surnagés par un peu de liquide ; on les fait égoutter en renversant le flacon au-dessus d'un vase ; le liquide qui est de la camphénylone à point de fusion de l'ordre de 29–31° est repassé comme *b*.

On obtient ainsi une masse cristalline dont le point de fusion varie suivant les opérations de 33 à 37°.

Nos opérations ne nous ont donné que des rendements assez faibles de l'ordre de 30 % (théorique, 101 % ; obtenu par MM. Dulou et Snitter, 62 % ; Komppa annonce un rendement plus élevé qui semble s'appliquer à une opération isolée).

La constante cryoscopique de la camphénylone a été trouvée par M. Dulou égale à 605 environ ; c'est ce même nombre que nous avons trouvé avec la diphénylamine :

$$M = 169 \quad \frac{P_1}{3} \qquad \frac{\Delta\theta_1}{10,8} \qquad \frac{P_2}{5} \qquad \frac{\Delta\theta_2}{18,3}$$

d'où, par la formule déjà rappelée :

$$K = M \frac{\Delta\theta_1 \Delta\theta_2 (P_2 - P_1)}{P_1 P_2 (\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1)}$$

$$K = 593$$

ce qui concorde sensiblement avec le nombre de M. Dulou.

D'ailleurs, on retrouve un nombre voisin avec la naphtaline M = 128 :

$$\frac{P_1}{1,1} \qquad \frac{\Delta\theta_1}{5,3} \qquad \frac{P_2}{2,4} \qquad \frac{\Delta\theta_2}{11,4}$$

d'où K = 623.

Une première série d'essais de cryoscopie a été tentée pour établir la courbe de refroidissement soit de la camphénylone, soit de ses mélanges avec les nitrocelluloses, en amorçant ou sans amorçage.

C'est ainsi qu'a opéré Jouniaux (1) dans ses essais avec le camphre.

Mais les paliers de cette courbe de refroidissement ne sont pas assez longs et assez nets, ce dont on ne saurait s'étonner puisque ceci est une conséquence de la faible chaleur de fusion de la camphénylone (environ 3 calories), celle-ci étant déduite de sa constante cryoscopique par la formule de Vant'hoff :

$$L = 0{,}02 \frac{T^2}{K}.$$

Aussi nous avons renoncé à cette méthode et sommes revenu au cryostat classique de Raoult, à *refroidissement lent, avec agitation soignée, avec amorçage fréquent.*

La figure 44 représente notre appareil.

Nous nous sommes efforcé de réaliser sensiblement le principe de la *température convergente* de Raoult, c'est-à-dire de placer l'éprouvette dans un milieu tel que la température de l'éprouvette se refroidissant tende vers une température qui soit précisément la température de solidification : grâce à l'importance de la masse extérieure d'eau et en donnant à celle-ci une température initiale convenable, nous avons obtenu dans une pièce à température de 18° environ des refroidissements très lents aux environs du point de solidification ; dans certains essais, nous avons mis 30 minutes pour baisser de 1°.

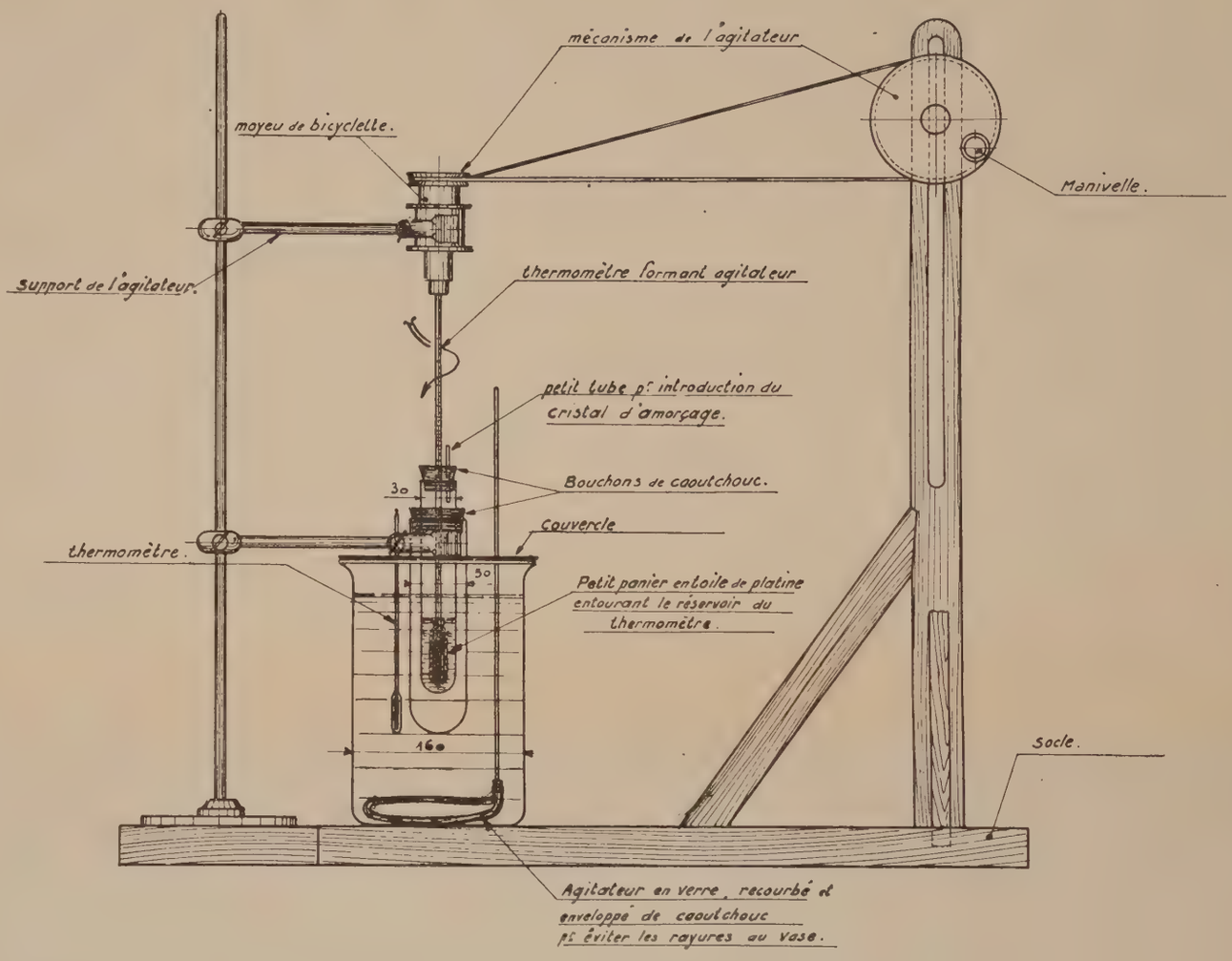
Cependant, et malgré les précautions prises pour un bon éclairage de l'éprouvette, il y a toujours une indécision sur le point de cristallisation ; l'on hésite à dire si les cristaux qu'on aperçoit sont les germes introduits pour l'amorçage ou sont

(1) *Loc. cit.*

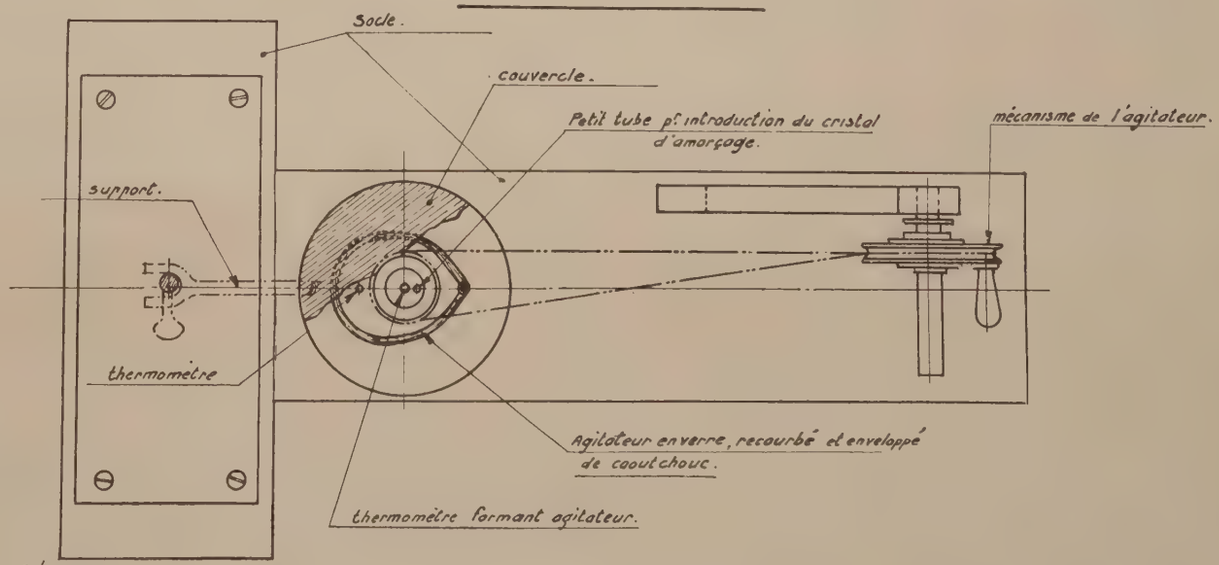
(44)

= CRYOSTAT.= Ech: 1/5.

-ÉLÉVATION.-



- VUE EN PLAN. -



38/1 : N° 2814.

St MEDARD, le 13-4-1933.

FIG. 44.

le produit de la cristallisation (1) ; cette indécision est plus grande avec les nitrocelluloses qu'avec la diphénylamine ; pour des vitesses de refroidissement assez modérées, elle augmente lorsque le refroidissement est plus lent, si bien qu'il n'est pas du tout certain que ce soient nos refroidissements les plus lents qui nous aient donné les meilleurs résultats.

Le thermomètre est un thermomètre différentiel de Beckmann, gradué en $\frac{1}{100}$ de degrés ; il est théoriquement possible d'estimer le 1/1.000 de degré par lecture à la loupe : nous n'avons pas recherché cette précision, qui aurait été illusoire, à raison de la grave cause d'erreur sur laquelle nous allons maintenant insister.

Il est nécessaire de prendre des précautions pour *éviter de dissoudre dans la camphénylone des nitrocelluloses humides ;* en effet, si on suppose que le poids moléculaire à mesurer est de l'ordre de 900, 1 milligramme d'eau dans la nitrocellulose produira le même abaissement que 50 milligrammes de nitrocellulose.

Or, la nitrocellulose sèche reprend l'humidité avec une rapidité extrême, comme le montrent les deux courbes 45 qui indiquent la reprise d'humidité (2) à l'air libre : $\frac{f}{F} = 0{,}8$ environ, de deux échantillons de nitrocellulose séchés 24 heures sur le vide sulfurique.

Voici comment nous nous sommes efforcé de parer à ces reprises d'humidité : on pesait dans le tube à dissolution (éprouvette du cryostat) bouché la nitrocellulose séchée 12 heures à l'étuve à 60°, le poids de cette nitrocellulose étant environ 1 à 2 % de la camphénylone à mettre dans le

---

(1) M. Dulou n'a pas rencontré cette hésitation dans ses essais ; probablement la nôtre est-elle due à une pratique moins grande de la cryoscopie.

(2) Rappelons que Will a établi (1904) qu'une nitrocellulose de taux d'azote N placée dans une atmosphère riche en eau tend assez rapidement à acquérir une humidité H telle que $H = a - bN$, a et b étant des constantes qui ne dépendent que de la température.

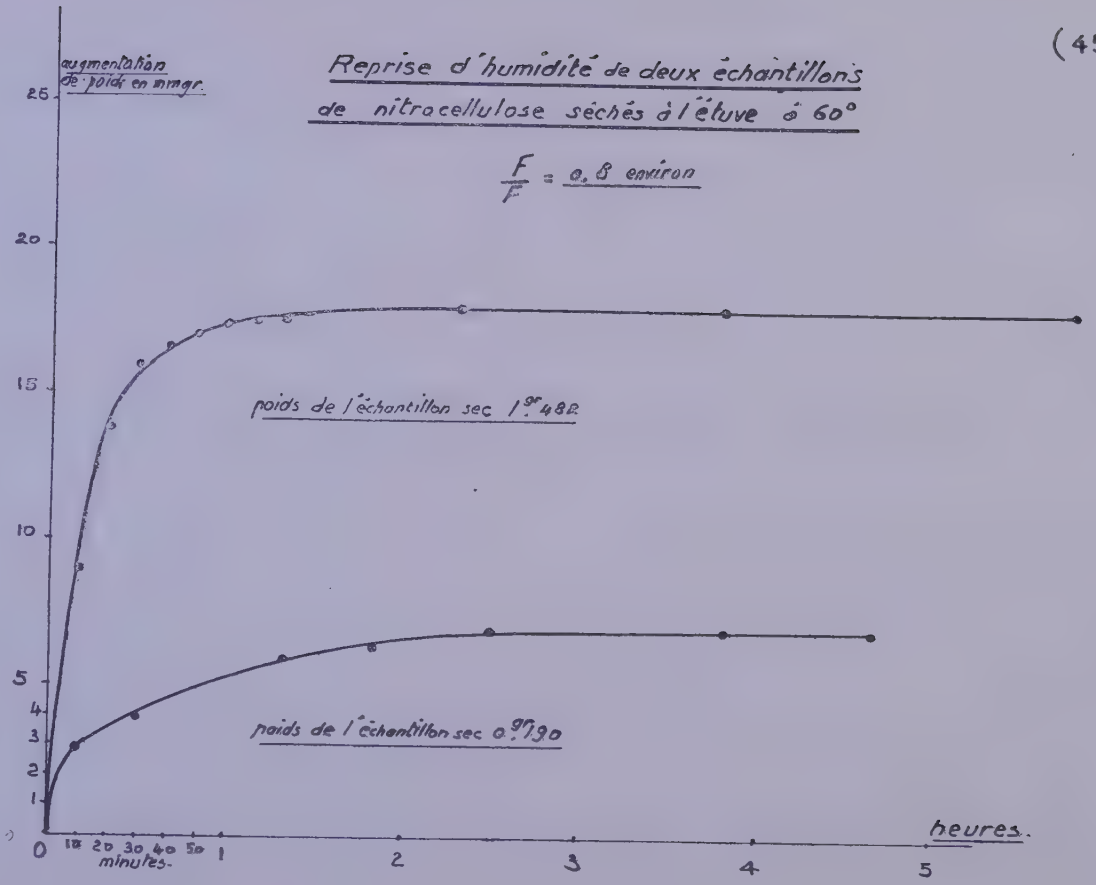

Reprise d'humidité de deux échantillons
de nitrocellulose séchés à l'étuve à 60°
F/f = 0,8 environ
augmentation de poids en mmgr.
25
20
15
10
5
4
3
2
1
0
poids de l'échantillon sec 1gr482
poids de l'échantillon sec 0gr790
10 20 30 40 50 1
minutes.
2
3
4
5
heures.

FIG. 45.

tube ; on mettait le tube débouché sous une cloche dans laquelle on maintenait un vide d'environ 1 centimètre de mercure pendant 48 heures, avec une pompe de Gaiffe. Puis on ajoutait la camphénylone dans le tube à nitrocellulose (1), on remplissait un tube de camphénylone et on plaçait les tubes sous la cloche jusqu'à ce que la dissolution soit terminée.

Il résulte de notre manière d'opérer que nous ne connaissons pas le poids exact de nitrocellulose *sèche* contenue dans notre tube, puisque la nitrocellulose « séchée » contient presque certainement de l'eau au moment de la pesée ; mais cette erreur de pesée, inférieure à 1 %, ne fausse le résultat que de 1 % au maximum, et ce chiffre est bien inférieur aux autres erreurs de mesure.

L'important est de dissoudre dans la camphénylone de la nitrocellulose sèche, et c'est à cela que nous nous sommes efforcé de parvenir.

Il est probable que dans chaque série d'essais nous avons opéré non pas sur de la camphénylone pure, mais sur de la camphénylone ayant absorbé une petite quantité d'eau ; les précautions prises tendent non pas à supprimer cette eau (nous ne savons pas le faire), mais à avoir, pour une série donnée d'essais (1 tube à camphénylone, en principe 2 tubes pour chaque nitrocellulose), une camphénylone à un degré inconnu, mais bien déterminé d'hydratation.

En principe, il conviendrait de déduire la constante cryoscopique de la mesure des abaissements du point de congélation produits par deux additions successives de matières dans un même tube de solvant pur ; il serait difficile d'opérer ainsi avec la camphénylone parce qu'on éviterait d'autant plus difficilement des reprises d'humidité, dont on ne peut évaluer l'influence, que la dissolution de la nitrocellulose est lente (ordre de grandeur : 3 heures). D'autre part, la nitrocellulose ne paraît pas sans action sur la camphénylone ; les solutions,

(1) Ou dans les deux tubes à nitrocellulose.

d'abord très blanches, jaunissent parfois au bout de quelques heures, et ce jaunissement est accéléré par le chauffage modéré nécessaire pour fondre la camphénylone.

Nous avons souvent opéré avec une seule addition de camphénylone ; la loi de Raoult étant une loi à la limite, il ne serait pas possible de déduire une constante cryoscopique exacte (ou inversement un poids moléculaire exact) d'une seule mesure : mais si la constante cryoscopique est grande et l'addition de matière faible, on peut se contenter de l'approximation donnée par une seule mesure.

Nous ne pensons pas utile de donner le détail de nos mesures.

Elles ont donné pour le CP_1 BFP et pour le CP_1 des valeurs comprises entre 1.000 et 1.250 pour le CP_2 et pour le CA_4 pour celluloïd entre 850 et 1.100, ce qui correspond sensiblement à une formule en C_{24} pour toutes ces nitrocelluloses.

***

Lors de nos premières mesures, nous avions pensé à profiter de la remarque de Mosenthal dont nous avons parlé plus haut ; les dissolutions et précipitations successives d'une nitrocellulose simplifient peut-être sa molécule ; la cryoscopie doit donc permettre une mesure plus facile avec une nitrocellulose ayant subi de nombreux traitements de ce genre.

Nous disposions d'un CP_2 dont, après douze séries de dissolution dans l'éther à 56, précipitation, séchage, la viscosité, qui était initialement de 2,0 était tombée à 0,8 et d'une autre nitrocellulose dont la viscosité, qui était initialement de 1,4 était tombée à 0,2 après sept séries de dissolution, précipitation, séchage.

Les poids moléculaires obtenus ont été, à la faible précision des mesures près, les mêmes avant et après les traitements ; ce résultat n'a pas été sans nous surprendre un peu et sans nous faire concevoir quelques doutes sur la valeur de la cryoscopie pour l'étude à laquelle nous tentions de l'appliquer.

Ces doutes ne sauraient d'ailleurs être confondus avec un reniement du procédé que nous avons utilisé. On peut en effet plaider notre cause en disant : si la molécule est réellement en C_{24}, l'abaissement de viscosité n'est pas de façon certaine lié à un abaissement du poids moléculaire : il peut avoir une autre cause : libération de fonctions oxhydrie, association au solvant, peut-être présence de formes d'esters différentes.

IV. — *Cryoscopie dans le camphre.*

Avant d'entreprendre nos essais avec la camphénylone, nous avions envisagé des essais cryoscopiques dans le camphre en suivant tant les indications que Trogus donne dans son travail (*loc. cit.*) que celles qu'il avait bien voulu nous faire parvenir sur les deux modes opératoires qu'il a employés.

Pour l'un de ces modes opératoires (observation de la courbe de refroidissement), notre échec a été complet ; nous ne sommes en effet pas parvenu à fondre de façon satisfaisante dans un tube un mélange intime de camphre et de nitrocellulose ; avec le CP_2, nous avons toujours eu un commencement de carbonisation ; avec le CA_4 livré aux fabricants de celluloïd par la Poudrerie du Moulin-Blanc, on obtient bien avec quelques précautions un mélange fondu qui paraît homogène, mais il jaunit, puis brunit rapidement.

Nous avons ensuite appliqué la *fusion au tube capillaire.*

Le camphre était du camphre naturel du Japon, purifié ici par sublimation partielle à l'étuve à 60°, le camphre étant étalé en couche mince sur une plaque de verre et fréquemment remué ; ce traitement relève le point de fusion de 0°5 à 0°8.

Pour obtenir un mélange intime du camphre et de la nitrocellulose, on les dissolvait dans l'acétone, on laissait évaporer le collodion à l'air, puis on mettait à l'étuve.

Le cristallisoir d'évaporation ayant été taré avec la nitrocellulose sèche, on déduisait de son augmentation de poids

après étuvage le poids de camphre contenu dans le mélange.

Nous avons vérifié d'abord que l'acétone s'éliminait facilement ; on obtient, en effet, les mêmes points de fusion pour le camphre initial et pour le résidu de l'évaporation de la solution de ce même camphre dans l'acétone.

Dans deux ou trois tubes capillaires, on met :

1 le camphre ;
2 et 3 le ou les mélanges de camphre et de nitrocellulose.

Les tubes sont attachés par un petit fil de platine au réservoir d'un thermomètre gradué en demi-degrés qui est plongé dans un vase contenant de l'acide sulfurique et pourvu d'un agitateur ; on chauffe lentement en agitant lorsqu'on s'approche de 165° et on observe à quelle température se produit la fusion.

On laisse refroidir et on répète l'essai, mais cette répétition ne peut être faite plusieurs fois, car la matière jaunit peu à peu par suite de la décomposition du coton-poudre due à la température élevée ; il se dégage en même temps de petites bulles de gaz dans le tube capillaire.

Voici quelques mesures qui montrent le degré de précision des observations (tableau page 210).

Ces essais semblent confirmer la molécule en C_{24}.

Nous croyons d'ailleurs que si le procédé à la camphénylone est perfectible, il n'en est pas de même de l'emploi du camphre, tant parce que la température à observer est trop haute, ce qui diminue la précision des mesures cryoscopiques que parce que l'on opère trop près du point de décomposition de la nitrocellulose qui est de l'ordre de 190°.

V. — *Autres essais.*

Nous mentionnerons seulement quelques autres essais, qui n'ont d'ailleurs pas été poussés très loin et que nous avions

	t	Δt	D'où en admettant K = 450, les valeurs approchées de M
(a) Camphre du Japon sublimé à l'étuve. ..	177 — 177.3	—	
Le même dissous dans l'acétone et évaporé	177 — 177.2	—	
Composition du mélange :			
Camphre — Nitrocellulose —			
Pur (a).....	177		
1 g. 059 — 0 g. 100 CA_4	172.1 — 172.5	4.9 — 4.5	1152 — 1059
Pur (a).....	177.2		
1 g. 228 — 0 g. 100 CP_2	172.6 — 173.1	4.6 — 3.9	1258 — 1064
Pur (a).....	177.0 —		
1 g. 315 — 0 g. 100 CP_1	173.0 — 173.4	4 — 3.6	1160 — 1053
Pur (a).....	177.2		
0 g. 809 — 0 g. 100 PBN_1	170.5 — 171.5 — 171	6.7 — 5.7 — 6.2	1204 — 1025 — 1115
(Difficultés sérieuses d'observation du point de fusion.)			
Pur (a).....	177		
0 g. 942 — 0 g. 100 PBN_2	171 (?)	6	1256
(Point de fusion assez difficile à observer.)			

entrepris dans ce même but d'étude du poids moléculaire des nitrocelluloses.

A. — Cryoscopie dans les cétones.

Dans la cryoscopie dans la camphénylone, l'apparition des cristaux n'est pas toujours très nette ; cette indécision sur la température à adopter comme point de solidification annule en grande partie l'avantage que procure la constante cryoscopique élevée de cette cétone.

Il nous a semblé intéressant de voir si l'on pourrait avec d'autres cétones mieux observer le point de solidification, soit en le déduisant de l'apparition du premier cristal, soit en le prenant égal au maximum qui se constate lorsqu'on provoque la cristallisation par un germe sous une légère surfusion, soit en adoptant le palier de la couche de refroidissement de la solution refroidie lentement et avec des amorçages assez fréquents.

Pour ces essais, il était commode de choisir des cétones se solidifiant assez près de la température ordinaire.

Nous avons essayé la benzylidène-acétone qui fond à + 42°, l'acétophénone qui fond à + 19°7, la méthylnonylcétone qui fond à +12°1, ces trois cétones donnant d'ailleurs facilement des collodions à 2 % avec les CP_1 et CP_2.

Nous utilisions des cétones fabriquées par Organico (Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse) à un état de pureté suffisant pour la parfumerie ; ces cétones étaient rectifiées ici une ou deux fois, de manière à recueillir une partie de cœur passant dans l'intervalle de 1°.

Mais une difficulté s'est présentée que nous n'avons pas su faire disparaître de manière pratiquement satisfaisante ; le point de solidification n'est pas constant dans les conditions de nos expériences ; il diminue de quelques centièmes de degré d'une expérience à l'autre et d'une manière pas toujours régulière. Cette variation est due probablement pour une

part à l'oxydation de la cétone, presque certainement pour une autre part à son hydratation, car son importance diminue sans disparaître quand on conserve la cétone en tubes bouchés, sous une atmosphère de CO^2 sec.

Voici d'ailleurs les points de solidification les moins irréguliers que nous avons pu obtenir avec la méthylnonylcétone ainsi conservée :

	Matin	Soir
1er jour.	t_1	$t_1 - 0°01$
2e jour.	$t_1 - 0°04$	$t_1 - 0°08$
3e jour.	$t_1 - 0°06$ (!).	$t_1 - 0°09$
4e jour.	$t_1 - 0°13$	

Étant donné la constante cryoscopique très basse (environ 33) de cette cétone, il serait difficile d'espérer obtenir avec quelque certitude un poids moléculaire qui, s'il est de l'ordre de 1.000, va correspondre pour un collodion à 1 % à un abaissement de 0°03.

On peut atténuer les effets de cette variation du point de fusion en préparant dans des conditions aussi semblables que possible le tube à cétone et le (1) tube à collodion (à 1 ou 2 %) mesurant successivement les points de solidification :

t_0 pour la cétone ;
t_1 pour le collodion ;
t'_0 pour la cétone,

et admettant que l'abaissement à considérer pour le point de congélation est :

$$\Delta\theta_1 = \frac{t_0 + t'_0}{2} - t_1.$$

(1) Il est certainement suffisant ici de se contenter d'une mesure pour évaluer l'abaissement cryoscopique.

Signalons que, contrairement à ce qu'on constate avec le camphre et la camphénylone et conformément à ce que faisait prévoir la faible constante cryoscopique (1), on obtient des courbes avec paliers extrêmement nets ; par exemple, avec la méthylnonylcétone, après un refroidissement relativement rapide d'environ 0°3 par minute, nous avons eu un palier de 8 minutes.

De même, l'observation de l'apparition des cristaux donne des résultats très nets.

Nous ne donnerons pas les résultats de nos essais ; malgré leur peu de certitude, on peut cependant en conclure que les abaissements probables correspondent à des poids moléculaires dont *l'ordre de grandeur* est le millier.

B. — **Essais d'ébullioscopie.**

Il nous reste à mentionner les essais que nous avons tentés par voie ébullioscopique.

Nous avions décidé d'opérer avec l'acétate d'amyle dont la constante cryoscopique est particulièrement élevée.

Ce solvant se trouve dans le commerce dans un état de pureté assez satisfaisant, et il est facile par rectification d'en retirer un produit à point d'ébullition bien fixe.

Nous avons essayé d'utiliser l'ébullioscope Pyrex, dont le dessin 46 indique la construction ; la nitrocellulose ne se dissolvant pas rapidement dans ses solvants, on détermine d'abord le point d'ébullition du solvant, puis, ayant introduit en B la solution (le collodion), on le porte à l'ébullition par la condensation de vapeur du solvant contenu dans la chaudière A.

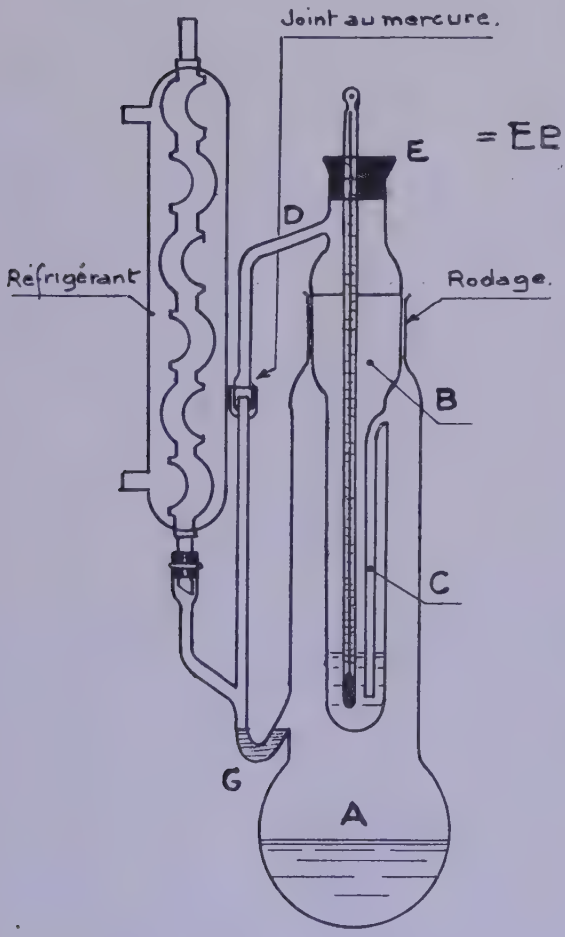
Signalons que ces opérations sont trop longues pour qu'on puisse négliger l'influence des variations de la pression atmosphérique sur le point d'ébullition, influence que l'appareil ne permet pas de corriger.

---

(1) 57 pour l'acétophénone, environ 75 pour la benzylidène-acétone.

L'essai a échoué, cet appareil ne se prêtant pas à l'emploi d'un solvant à haut point d'ébullition (141°).

Lorsqu'on chauffe A, le niveau dans le récipient B monte



ÉBULLIOSCOPE "PYREX"

Fonctionnement

On chauffe A : la vapeur entre dans B par le tube C, se condense jusqu'à ce que le liquide de B entre en ébullition, puis sort par D et est condensée par le réfrigérant : le liquide revient en A par le joint hydraulique G.

Marche d'une expérience

a) Du solvant est placé en A et en B de manière à noyer le bas du tube C : ou chauffe A : lorsque le liquide de B bout et que le mercure est stationnaire on lit la température.

b) On tare B.

c) On met dans B le mélange (solvant + poids connu du corps à étudier) ou dans notre cas le collodion ; on chauffe A : lorsque le liquide de B bout et que le mercure s'est fixé, on lit la température et on *arrête immédiatement le chauffage.*

d) On tare B plein ce qui permet de connaître la concentration de la solution dont on vient de mesurer le point d'ébullition.

Fig. 46.

trop haut, le siphon hydraulique G est de résistance insuffisante et la vapeur s'échappe en partie par G.

Nous avons alors décidé d'essayer l'ébullioscope de Swietoslawski construit par Prolabo (fig. 47).

Le liquide remplit la chaudière R et s'élève de quelques millimètres dans la branche B ; on chauffe à l'ébullition ;

(47)

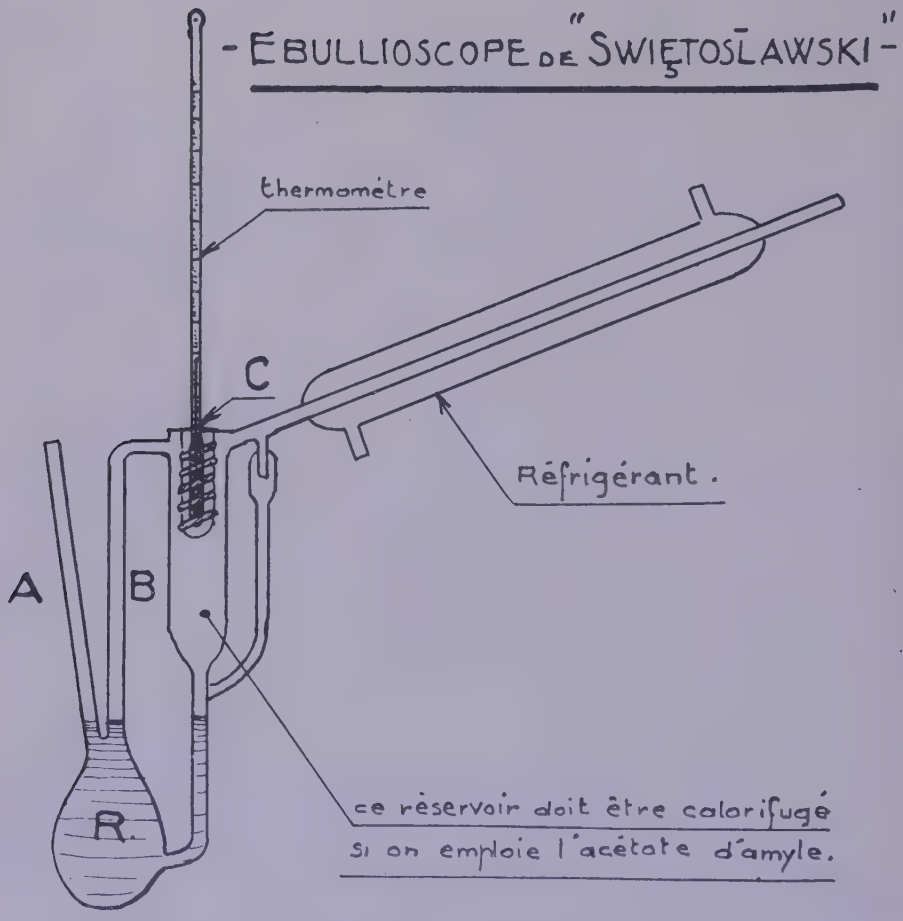


Fig. 47.

les bulles de vapeur se dégagent par B et *entraînent le liquide* qui est projeté sur l'éprouvette C ; celle-ci est entourée d'une

hélice de verre qui augmente la surface de contact du verre et du liquide ; l'éprouvette est remplie de mercure dans lequel plonge le thermomètre ; lorsque le régime est établi, l'éprouvette est enveloppée par une mince couche de liquide en équilibre de tension et de température avec la vapeur.

Prolabo livre des ballons activés par un procédé (que nous ignorons) qui permet d'obtenir une ébullition très régulière.

Nous opérions simultanément avec deux ébullioscopes contenant l'un le solvant pur, l'autre la solution de nitrocellulose ; on pouvait ainsi se dispenser de la correction du point d'ébullition suivant la pression atmosphérique, influence qui est de l'ordre de 0°04 par millimètre de mercure (1).

Dans chaque réservoir C était placé un thermomètre différentiel de Roberteau, l'un au $\frac{1}{10}$ de degré permettant d'évaluer le $\frac{1}{20}$, l'autre au $\frac{1}{20}$ permettant d'évaluer le $\frac{1}{40}$ (2).

Le moindre courant d'air fait varier la température observée ; pour éviter cet inconvénient, nous mettions les deux ébullioscopes dans une cage vitrée (celle de notre appareil de stabilité Bergmann) et nous nous astreignions à n'ouvrir aucune porte de la salle où se trouvait l'armoire pendant les 30 minutes que demande la période active de chaque expérience.

Pour tenir compte de l'influence des variations de la pression atmosphère, on doit normalement opérer comme suit :

Première opération.

Les deux appareils contiennent le solvant pur.

---

(1) Meyer, *Analyse des composés organiques*, p. 154.

(2) Nous avons employé des thermomètres de précision différente simplement parce que nous n'avions qu'un thermomètre au $\frac{1}{20}$; d'autre part nos thermomètres au $\frac{1}{100}$ avaient un réservoir trop long pour l'éprouvette C.

On lit les points d'ébullition :

Appareil 1 : T_1 ;
Appareil 2 : T_2.

Deuxième opération.

Le premier appareil contient le solvant pur.
Le second contient la solution.
On lit les points d'ébullition :

Appareil 1 : T'_1 ;
Appareil 2 : T'_2.

La variation de température d'ébullition due à la variation de la pression atmosphérique est $T'_1 - T_1$; l'élévation de la température d'ébullition dont il faudra tenir compte pour le calcul ébullioscopique sera donc :

$$\Delta\theta = T'_2 - T_2 - (T'_1 - T_1).$$

Comme cette température $\Delta\theta$ ne fait intervenir que les différences $T'_2 - T_2$ et $T_1' - T_1$, il est inutile de savoir à quelle température réelle correspondent les lectures des deux thermomètres différentiels, et il est inutile que ces deux thermomètres aient le même zéro.

En fait, nous n'avons pas opéré ainsi :

Voici un exemple d'opération relatif à la vérification de la constante ébullioscopique de l'acétate d'amyle.

	Thermomètre $\frac{1}{10}$		Thermomètre $\frac{1}{20}$
	Acétate	Diphénylamine	
Temps de lecture	98	2	Acétate seul
0 m.	29.55		17.85
5 m.	29.60		17.90
10 m.	29.60		17.90
15 m.	29.60		17.90
20 m.	29.60		17.90

	Thermomètre $\frac{1}{20}$	Thermomètre $\frac{1}{10}$
	—	—
0 m.	18.625	28.9
5 m.	18.625	28.9
10 m.	18.625	28.9
15 m.	18.625	28.9

On en déduit que l'addition de diphénylamine a élevé le point d'ébullition d'une quantité comprise entre :

$$29{,}60 - 28{,}9 = 0°7$$

et : $$17{,}90 - 18{,}625 = 0°725.$$

A l'abaissement de 0°7 correspond la constante ébullioscopique 57, d'ailleurs supérieure à celle donnée par les tables (49).

Nous n'oserions affirmer que c'est notre valeur qui est la bonne.

***

Nous avons opéré sur un collodion à 2 % de nitrocellulose ; le point d'ébullition, compte tenu de la correction indiquée plus haut, a été, suivant les essais, de 0°075, 0°10 ou 0°15 supérieur au point d'ébullition du solvant pur.

Ceci correspond à un poids moléculaire de l'ordre de 666 à 1333.

***

Il est d'ailleurs difficile d'opérer avec un corps bouillant aussi haut ; la solution jaunit plus ou moins vite et parfois brunit, ce qui indique une décomposition qui rend assez incertaine l'interprétation des résultats.

***

Indiquons enfin que, tenant compte d'une suggesion de Le Fèvre *(loc. cit.)* signalant que divers corps à structure

cyclique ont des constantes *cryoscopiques* assez élevées, nous avons cherché si la *cyclohexanone*, qui est un bon solvant des nitrocelluloses et dont nous n'avons pas trouvé la constante *ébullioscopique* dans les tables ne posséderait pas une constante élevée.

La faible différence des points d'ébullition de cette cétone (157° environ) et de la solution à 2 % d'hydroquinone dans cette cétone nous a conduit à une constante ébullioscopique de 22 seulement, rendant sans intérêt son emploi pour le but proposé, emploi d'ailleurs à déconseiller à cause de ce point d'ébullition élevé.

VI. — ***Conclusions.***

Bien qu'incomplets et n'ayant qu'une précision insuffisante, nos essais de détermination par voie cryoscopique ou ébullioscopique du poids moléculaire de certaines nitrocelluloses semblent conduire à admettre une formule en C_{24}.

RÉSUMÉ

Dans ce travail :

a) Nous avons exposé diverses questions théoriques et pratiques qui se rattachent au problème de la conservation des poudres de guerre, questions dont la plupart attendent encore une réponse certaine, cette incertitude provenant de l'imperfection de nos connaissances sur la nitrocellulose, matière première de cette fabrication et dérivant aussi du fait que la nitrocellulose étant, somme toute, facile à fabriquer industriellement, l'intérêt de l'étude théorique du perfectionnement de sa fabrication et de sa pureté a paru pendant longtemps assez secondaire.

Nous avons dit que rien n'était connu de bien précis sur la mesure de l'aptitude des poudres à se conserver, c'est-à-dire sur leur stabilité chimique.

b) Nous avons étudié l'hétérogénéité des nitrocelluloses et cherché à les fractionner par diverses méthodes.

Nous avons confirmé que la précipitation fractionnée des collodions sépare des fractions de viscosité différente, mais dont les taux d'azote sont les mêmes ou, tout au moins, diffèrent de quantités inaccessibles à la mesure.

c) Nous avons étudié l'action des solvants partiels des nitrocelluloses ; nous avons montré les difficultés que comporte la détermination de la fraction soluble ; nous avons établi que, lorsqu'on passe de la température ordinaire aux basses tem-

pératures, cette fraction croît constamment ; nous avons constaté que lorsque l'intervalle de température étudié est plus grand, cette fraction présente un minimum pour les mélanges d'eau et d'alcool éthylique ; nous n'avons pas recherché ce minimum dans tous nos essais.

Nous avons étudié les fractions solubles et vérifié que leur taux d'azote et leur viscosité sont toujours inférieurs aux caractéristiques correspondantes de la partie insoluble.

Nous avons montré que certaines nitrocelluloses contiennent une fraction à bas taux d'azote dont nous avons montré l'action oxydante sur la diphénylamine ; nous avons étudié la stabilité de cette fraction.

d) Nous avons essayé de fractionner des collodions par centrifugation ; notre échec, peut-être explicable par la puissance centrifuge insuffisante de notre appareil, ne nous paraît pas définitif.

e) Les études précitées nous ont amené à préciser par divers essais la notion de viscosité des collodions.

Nous avons mesuré la baisse de viscosité qui est la conséquence d'une suite de dissolutions et précipitations.

f) Nos observations sur la stabilité des poudres nous ont conduit à étudier la possibilité de l'oxydation des vapeurs d'alcool et d'éther par l'air à des températures plus basses que celles étudiées jusqu'ici en présence de divers catalyseurs.

g) Nous avons étudié la détermination par voie cryoscopique du poids moléculaire de la nitrocellulose ; ceci nous a conduit à vérifier la constante cryoscopique du camphre que nous croyons pouvoir fixer à une valeur (K=440) inférieure à celle admise par Jouniaux ; puis nous avons essayé la cryoscopie dans la camphénylone, que MM. Dupont et Dulou ont démontré être le solvant organique qui possède la plus haute constante cryoscopique connue.

Il semblerait résulter de nos essais que la nitrocellulose a une formule en C_{24}, mais les commencements de décomposition observés dans nos divers essais — et aussi dans une

tentative par voie ébullioscopique — rendent assez incertaine notre conclusion.

Au total, dans ce travail qui fait suite à une longue pratique industrielle de la fabrication des nitrocelluloses et des poudres, nous avons réuni un grand nombre d'observations que nous espérions pouvoir contribuer à la connaissance des nitrocelluloses.

Mais la matière est si complexe, les résultats si modestes, que nous nous demandons si la seule conclusion de notre travail ne devrait pas se borner à cet aveu de Gassendi :

« Je sais que je ne sais rien. »

Saint-Médard-en-Jalles, le 22 octobre 1933.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. 5

PREMIÈRE PARTIE

Conservation des poudres.

I. — *Problème de la conservation* 9
II. — *Variation des propriétés balistiques* 14
III. — *Variation des propriétés chimiques.* 15
A. — Décomposition de la poudre. 15
B. — Facteurs de décomposition 16
C. — Procédé d'étude de la décomposition. 17
D. — Études sur la décomposition des nitrocelluloses . . 17
E. — Études sur la décomposition de la poudre. 21
F. — Stabilisation des nitrocelluloses et de la poudre. . . . 28
IV. — *Stockage et surveillance des poudres.* 31
V. — *Méthode d'évaluation de la stabilité.* 34
VI. — *Traitement des poudres malades.* 45

DEUXIÈME PARTIE

Hétérogénéité des nitrocelluloses.

I. — *Viscosité des collodions de nitrocellulose.* 50
A. — Définition. 50
B. — Vieillissement des collodions. 54
C. — La viscosité varie avec la température de la mesure. 59

D. — La viscosité varie avec la température à laquelle a vécu le collodion 60
E. — Variation de la viscosité sous l'influence de la lumière 61
F. — La viscosité varie avec la concentration : elle varie par addition de petites quantités de substances étrangères 62
G. — La viscosité varie avec le solvant et avec la nitrocellulose 73
H. — La viscosité varie avec les traitements subis par la cellulose ou la nitrocellulose 77
I. — Effet sur la viscosité de dissolutions et précipitations successives 79
II. — *Séparation des nitrocelluloses par précipitation fractionnée.* 86
III. — *Épuisement des nitrocelluloses par des solvants partiels* ... 98
A. — Définition du taux de soluble 100
B. — Influence de la durée de contact 102
C. — Influence de la forme de la nitrocellulose 102
D. — Influence de la pression 105
E. — Influence des conditions de fabrication 106
F. — Influence de la température de la mesure 109
G. — Influence du séchage préalable 117
H. — Variation du taux de soluble avec la composition du solvant 119
I. — Équilibre de la nitrocellulose et du bain de nitration. 134
J. — Propriétés des fractions séparées par un solvant partiel 143
IV. — *Centrifugation des collodions* 151

TROISIÈME PARTIE

Observations sur l'oxydation de l'alcool et de l'éther.

I. — *Recherches antérieures sur ce sujet* 158
II. — *Exposé de nos essais* 166
A. — Appareil employé 166
B. — Dosage des aldéhydes 166
C. — Préparation d'alcool exempt d'aldéhyde 171
D. — Résultats des essais 172
E. — Conclusions 179

QUATRIÈME PARTIE

Essais de détermination du poids moléculaire de la nitrocellulose.

I. — *Étude de la constante cryoscopique du camphre* 181
A. — Valeur de K déduite de diverses publications 185
B. — Travaux de Jouniaux 186
C. — Essais de Wood et Scott 188
D. — Nouveaux essais 189
II. — *Recherches antérieures sur le poids moléculaire de la nitrocellulose* 194
III. — *Cryoscopie dans la camphénylone* 199
IV. — *Cryoscopie dans le camphre* 209
V. — *Autres essais* 212
A. — Cryoscopie dans les cétones 212
B. — Essais d'ébullioscopie dans l'acétate d'amyle 214
VI. — *Conclusions* 220
Résumé 221

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'Effet Raman

Vu :

Le Doyen,
J. CHAINE.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 14 décembre 1933,
Le Recteur de l'Académie :
A. TERRACHER.

ORLÉANS. — IMPRIMERIE ORLÉANAISE, 68, RUE ROYALE.